

Mecánica Estadística

Apuntes de un curso en pandemia

Damián H. Zanette - 2020

Estos apuntes pretenden constituir una guía –muy concisa pero, dentro de lo posible, autoconsistente– a los contenidos de un curso de Mecánica Estadística. No reemplazan a un libro de texto ni a las clases en el aula. Originalmente, fueron utilizados como guía de estudio en 2020 durante el dictado no presencial de cuarto año en el Instituto Balseiro. Siendo simultáneo con el primer curso de Mecánica Cuántica, el de Mecánica Estadística adopta una formulación clásica, aunque el tema central son los sistemas cuánticos de partículas no interactuantes. En grandes líneas, el curso comprende teoría de *ensembles* y sistemas cuánticos, con breves introducciones a sistemas interactuantes y a la Estadística fuera de equilibrio. DHZ, abril 2023

1. Mecánica Estadística: ¿qué es?

Mecánica Estadística es uno de esos cursos a los cuales se llega sin saber exactamente qué contiene, así que empecémoslo describiendo brevemente de qué se trata esta rama de la Física.

En términos algo grandilocuentes, podemos decir que la Mecánica Estadística contribuye a responder una pregunta fundamental sobre el método científico o, más bien, sobre cómo está estructurado el **conocimiento** que el método científico produce sobre el mundo que nos rodea. Para plantear esta pregunta, hagamos primero la siguiente observación:

Cualquier sistema natural suficientemente complejo está caracterizado por la concurrencia de una multitud de fenómenos que típicamente ocurren sobre una enorme diversidad de escalas, en cuanto a las distancias y tiempos típicos involucrados. Desde la perspectiva científica, estos fenómenos no son independientes unos de los otros, sino que están organizados jerárquicamente: los que ocurren a escalas microscópicas (distancias pequeñas, tiempos cortos) subyacen a los de escalas macroscópicas, en el sentido de que estos últimos son la manifestación emergente, a escalas espaciales mayores y tiempos más largos, del efecto combinado de los primeros. La columna de la izquierda de la figura 1.1 ilustra esta jerarquía en el caso de un ser vivo con capacidades cognitivas, donde la jerarquía en cuestión abarca desde las escalas a las que se manifiestan esas capacidades hasta la escala atómica, pasando por las escalas relevantes al sistema nervioso, las células que lo conforman, y su estructura molecular.

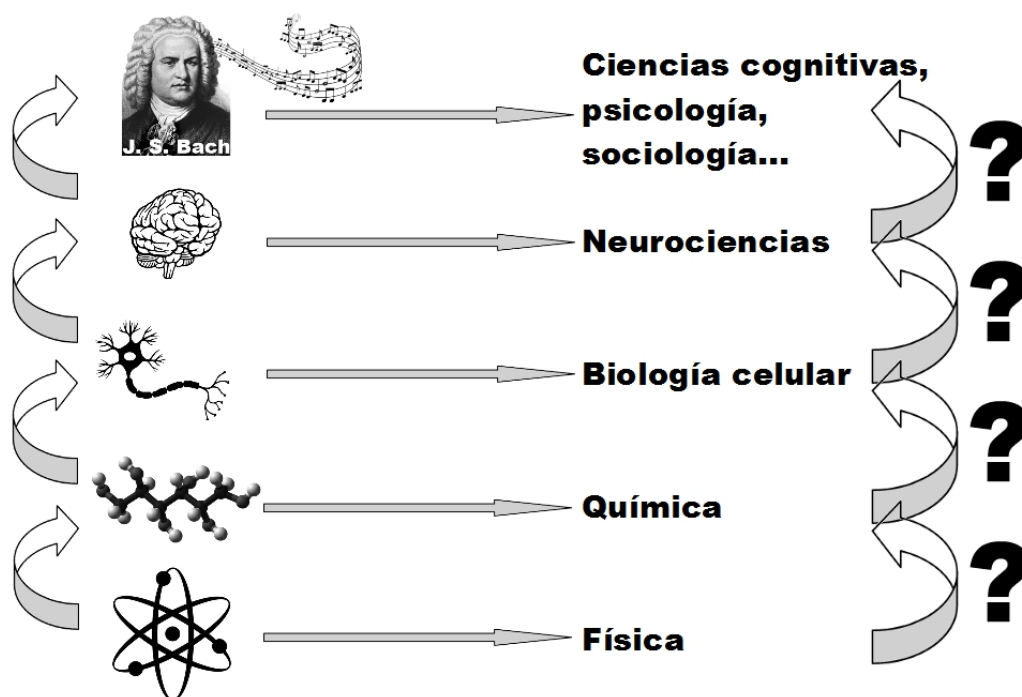


Figura 1.1: Johann Sebastian Bach (1685-1750), el compositor alemán del Barroco tardío, como sistema natural suficientemente complejo. La columna de la izquierda ilustra la jerarquía fenomenológica, y la derecha la jerarquía de disciplinas científicas asociadas a cada nivel de descripción.

Si nos restringimos a la descripción de los sistemas físicos, sin embargo, la pregunta se vuelve más abordable. En efecto, los modelos y teorías de que disponemos en el marco de la Física están típicamente formulados en términos matemáticos. En ese contexto, obtener formalmente una descripción para los fenómenos macroscópicos a partir de la teoría para los fenómenos microscópicos subyacentes puede interpretarse como un proceso de deducción matemática. Precisamente, la Mecánica Estadística encara ese programa para los sistemas que, a nivel microscópico, están descritos por la Mecánica (clásica o cuántica) y que a nivel macroscópico están descritos por la Termodinámica.



La posibilidad de deducir rigurosamente la Termodinámica a partir de la Mecánica Clásica puede descartarse prácticamente de plano, en virtud de uno de los resultados matemáticos más generales sobre los sistemas mecánicos: el **teorema de recurrencia**, atribuido a Henri Poincaré, pero discutido a varios niveles desde mediados del siglo XIX, hasta su demostración completa a principios del siglo XX. El teorema de Poincaré se refiere a un sistema mecánico autónomo –es decir, libre de acciones externas dependientes del tiempo– que



- satisface las ecuaciones de Hamilton (es decir, es conservativo), y
- se mantiene en una región acotada del espacio de las fases (sus coordenadas e impulsos nunca divergen).

Bajo estas suposiciones, el teorema asegura que, a lo largo de su evolución temporal, el sistema pasa **recurrentemente** por un entorno arbitrariamente pequeño de su **condición inicial**. En otras palabras, cualquiera sea el estado en que preparemos al sistema a tiempo cero, su evolución lo traerá repetidamente tan cerca como se desee de ese estado. Por ejemplo, si tenemos partículas dentro de una caja, contra cuyas paredes chocan elásticamente, e inicialmente las acomodamos en una de las esquinas de la caja con velocidades cualesquiera, esperando suficiente tiempo volveremos a encontrar a todas las partículas en la vecindad inmediata de esa esquina, con prácticamente las mismas velocidades.

La descripción termodinámica, por su lado, se basa en la observación experimental de que los sistemas aislados evolucionan hacia **estados de equilibrio**. De hecho, como teoría física, la Termodinámica está formulada solamente para esos estados. La existencia de una situación macroscópicamente estacionaria, el **equilibrio termodinámico**, parece contradecirse irreconciliablemente con el teorema de Poincaré. Sin embargo, al igual que la Termodinámica, la descripción a nivel microscópico de los sistemas mecánicos mediante las ecuaciones de Hamilton (o sus equivalentes newtonianos o lagrangianos) está en excelente acuerdo con los resultados experimentales.

¿En qué reside esta contradicción entre un resultado matemático riguroso para la descripción microscópica y una suposición básica de la descripción macroscópica, ambas muy exitosas en sus respectivos ámbitos? ¿Será que las ecuaciones de Hamilton fallan para tiempos grandes? ¿Tendrá que ver con la imposibilidad de tener un sistema puramente conservativo, o rigurosamente aislado del ambiente? En la práctica, ¿serán tan grandes los tiempos de recurrencia que es imposible observar el regreso a la condición inicial? ¿O esos estados “especiales”, como con todas las partículas en la esquina de una caja, serán en algún sentido irrelevantes para la descripción termodinámica?



Tales preguntas sobrevolvaban las cabezas de nuestros colegas en la segunda mitad del siglo XIX, cuando algunas de las formulaciones más rigurosas de la Mecánica Clásica y de la Termodinámica ya estaban bien desarrolladas, y era tentador procurar conectarlas. Físicos como Rudolf Clausius, Josiah W. Gibbs, James C. Maxwell y, sobre todo, Ludwig E. Boltzmann contribuyeron a dar forma a esa conexión. Su formulación actual data de las primeras décadas del siglo XX, gracias al trabajo de Paul Ehrenfest, Albert Einstein y Enrico Fermi, entre otros. El resultado de este proceso no fue una deducción matemática rigurosa que permitiera obtener los principios de la Termodinámica a partir de las leyes de la Mecánica, como

se planteaba originalmente. Más bien, fue un producto más interesante desde el punto de vista de la Física: un nuevo nivel de descripción, intermedio entre la Mecánica y la Termodinámica –por lo cual se lo suele llamar **mesoscópico**– que, realizando las identificaciones apropiadas entre las magnitudes relevantes de los niveles microscópico y macroscópico, permite establecer la conexión entre los elementos del mundo mecánico y las variables termodinámicas y sus relaciones.

Este nivel de descripción mesoscópico constituye, precisamente, la Mecánica Estadística. Siendo

una teoría formulada a un nivel independiente de los de la Mecánica y la Termodinámica, tiene sus propios principios e hipótesis fundacionales. Inicialmente, estos principios pueden resultarnos poco intuitivos y hasta forzados, pero –como ocurre con los principios de cualquier teoría física, incluidas la Mecánica y la Termodinámica– su validez se demuestra a través de su capacidad para explicar observaciones empíricas y predecir nuevos fenómenos. La Mecánica Estadística no solamente nos permite comprender los elusivos conceptos termodinámicos (pensemos en la entropía, las energías libres, el potencial químico) en base a los conceptos, mucho más familiares, de la Mecánica (velocidad, fuerza, energía). También abre las puertas al estudio de una rica fenomenología accesible al análisis experimental, pero cuya descripción en términos mecánicos o termodinámicos es impracticable. Una parte importante del curso estará dedicada a estudiar estos fenómenos.

Desde el punto de vista histórico, la Mecánica Estadística es la primera teoría de la Física planteada en términos puramente **probabilísticos** (de ahí, la “Estadística” del nombre). Esta fue una novedad metodológica importantísima, y conceptualmente fundamental para el desarrollo de la Mecánica Cuántica, pocos años después. Para nosotros, va a significar la introducción de una batería de conceptos y procedimientos completamente ajenos tanto a la Mecánica Clásica como a la Termodinámica, y esenciales en casi cualquier ámbito de la Física moderna.

Comentemos finalmente que la descripción de los sistemas físicos provista por la Mecánica Estadística requiere considerar explícitamente el carácter cuántico de la materia –de lo contrario, sus predicciones son erróneas. La **cuantificación** (discretitud) de las cantidades físicas, así como la **indistinguibilidad** y el **espín** de las partículas elementales, son propiedades de naturaleza cuántica que participan directamente de las aplicaciones de la teoría. Usualmente, los estudiantes de este curso no están familiarizados (todavía) con estos conceptos, que se aprenden formalmente en el curso simultáneo de Mecánica Cuántica. En nuestro curso los iremos introduciendo en la medida de lo necesario. Su profundización quedará a cargo de quien corresponda...

2. Probabilidad, *ensembles* y entropía

El concepto básico sobre el que se construye la Mecánica Estadística es la **probabilidad** de observar un dado sistema mecánico en uno de sus estados accesibles. Por “estado” entendemos una de las configuraciones posibles de sus variables microscópicas —es decir, de sus coordenadas y sus momentos. Recordemos que el conjunto de todos los estados accesibles a un sistema descrito por la Mecánica Clásica, que coincide con el conjunto de todas las condiciones iniciales en que el sistema puede prepararse, conforma su **espacio de fases**. Las variables del espacio de fases son, justamente, las coordenadas e impulsos conjugados de la descripción hamiltoniana (coordenadas cartesianas e impulsos lineales, ángulos e impulsos angulares, etc., dependiendo de la naturaleza del sistema en cuestión).

Teniendo en cuenta el carácter determinista de las leyes de la Mecánica Clásica, suena extraño referirse a la *probabilidad de observar un sistema en un dado estado*. En efecto, dadas las ecuaciones de movimiento que gobiernan la dinámica del sistema y la condición inicial en que se lo prepara, los estados que recorre en el espacio de fases a lo largo del tiempo están unívocamente determinados: no hay incerteza posible respecto de dónde se encontrará el sistema en un dado momento. Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística, sin embargo, resulta razonable renunciar a construir una teoría determinista, dado que apuntamos a establecer una conexión con la descripción termodinámica, donde no quedan rastros del determinismo mecánico-clásico —a pesar de que la Termodinámica también está basada en principios deterministas. Por otro lado, a nivel puramente mecánico, existen elementos que justifican introducir nociones probabilísticas: el enorme número de grados de libertad de los sistemas que admiten una descripción termodinámica (pensemos en el número de Avogadro, $N_A \sim 10^{24}$), la dificultad práctica de conocer exactamente su condición inicial, el comportamiento caótico (sensibilidad a las condiciones iniciales) de casi todos los sistemas, y la imposibilidad de encontrar la solución explícita de las ecuaciones de movimiento, aún para sistemas de pocos grados de libertad, son algunos de ellos. En el marco de la Mecánica Cuántica, mientras tanto, la descripción probabilística es inherente a la propia teoría.

La conexión entre el determinismo mecánico-clásico y el enfoque probabilístico de la Mecánica Estadística se formula mediante la **hipótesis ergódica**, que puede considerarse uno de los principios de la teoría. En términos cualitativos, la hipótesis ergódica establece que el conjunto de observaciones que haríamos a lo largo de la evolución temporal de un único sistema mecánico puede ser reemplazado por observaciones simultáneas realizadas sobre un conjunto de copias idénticas del sistema. Más precisamente, *el promedio temporal, a lo largo de la evolución del sistema, de cualquiera de sus variable mecánicas, es igual al promedio de la misma variable calculado sobre un conjunto, convenientemente construido, de copias del sistema*. Este conjunto recibe el (desafortunado) nombre de **ensemble**.[†] Una vez construido, entonces, permite reemplazar promedios temporales por promedios estadísticos (o de *ensemble*). Para los pocos sistemas en los que puede demostrarse matemáticamente que tal conjunto existe, la hipótesis ergódica se transforma en un teorema. Usualmente, sin

[†]Pronúciase “ensamble”, ... o “ansambl” para l@s más sofisticad@s.

embargo, esta demostración es imposible. Introduciendo la hipótesis ergódica como un principio de la Mecánica Estadística, una de las tareas básicas de la teoría consistirá en determinar –aun en ausencia de un teorema ergódico– cuál es el *ensemble* apropiado para cada situación física que se desea describir.

Para empezar a familiarizarnos con la noción de *ensemble*, y con una finalidad que quedará más clara al terminar el cálculo, consideremos un sistema (de cualquier naturaleza, no necesariamente un sistema físico) del que sabemos que puede acceder a un conjunto de Ω estados posibles, con probabilidades $p_1, p_2, \dots, p_\Omega$ ($\sum_\omega p_\omega = 1$). En este enunciado, así como en el resto del curso, está implícita una **interpretación frecuentista** de la probabilidad: p_ω , la probabilidad de encontrar al sistema en el estado ω , es la fracción de veces en que se lo observa en ese estado en una serie infinitamente larga de observaciones. Tomemos ahora un *ensemble* formado por K copias del mismo sistema. Al observar al *ensemble*, ¿cuál es la probabilidad de encontrar K_1 copias en el estado 1, K_2 en el estado 2, $\dots$, y K_Ω en el estado Ω (con $\sum_\omega K_\omega = K$)? No es difícil convencerse de que esta probabilidad vale

$$P(K_1, K_2, \dots, K_\Omega) = \frac{K!}{K_1! K_2! \dots K_\Omega!} p_1^{K_1} p_2^{K_2} \dots p_\Omega^{K_\Omega}. \quad (2.1)$$

En esta expresión, el producto $p_1^{K_1} p_2^{K_2} \dots p_\Omega^{K_\Omega}$ es la composición de las probabilidades asociadas a la elección del estado en que se encuentra cada copia del sistema. Mientras tanto, el prefactor

$$W(K_1, K_2, \dots, K_\Omega) = \frac{K!}{K_1! K_2! \dots K_\Omega!} \quad (2.2)$$

no es otro que el coeficiente multinomial (generalización del binomial), que da el número de modos posibles en que el *ensemble* de K copias puede dividirse en subconjuntos con $K_1, K_2, \dots, K_\Omega$ elementos. Llamamos a W el **número de configuraciones** del *ensemble*, para los valores elegidos de $K_1, K_2, \dots, K_\Omega$.

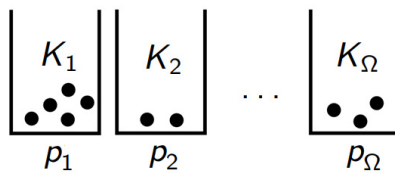
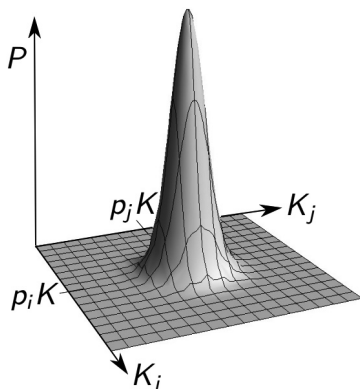


Figura 2.1: Distribuir las K copias de un *ensemble* entre los Ω estados accesibles al sistema bajo estudio es equivalente a repartir K bolitas en Ω cajas, con diferente probabilidad para cada caja.



¿Qué forma tiene la probabilidad P como función de $K_1, K_2, \dots, K_\Omega$? Cuando K se hace muy grande, esperamos que el número de copias en el estado ω se acerque cada vez más a $p_\omega K$, de modo que P tenderá a concentrarse alrededor del punto en que $K_\omega = p_\omega K$, para cada $\omega = 1, 2, \dots, \Omega$ (en qué sentido matemático ocurre esta concentración de probabilidad quedará claro en un ejercicio de la práctica). Como veremos inmediatamente, resulta de interés calcular el número de configuraciones W en el punto en que P alcanza su máximo.

Concretamente, vamos a calcular el logaritmo del número de configuraciones en ese punto, es decir, $\ln W(p_1 K, p_2 K, \dots, p_\Omega K)$. Para esto, suponiendo que tanto K como todos los K_ω son suficientemente grandes, utilizamos la **fórmula de Stirling** (algo así como el martillo entre las herramientas matemáticas de la Mecánica Estadística), que asegura que

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (2.3)$$

para N grande. Introduciendo esta aproximación, obtenemos

$$\ln W(p_1 K, p_2 K, \dots, p_\Omega K) = -K \sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \ln p_\omega, \quad (2.4)$$

donde en cada término hemos separado $\ln p_\omega K = \ln p_\omega + \ln K$, y hemos usado explícitamente que $\sum_{\omega} p_\omega = 1$ y $\sum_{\omega} K_\omega = K$.[†] Es interesante observar que $\ln W$ calculado en el máximo de P y en el límite de K grande resulta ser proporcional a K . En el idioma de la Termodinámica diríamos que es una cantidad **extensiva** respecto del número de copias en el *ensemble*. Mientras tanto, el factor que multiplica a K depende solamente de las probabilidades p_ω , de modo que puede interpretarse como una propiedad de cada copia, es decir, del sistema original que replicamos para construir el *ensemble*. La cantidad

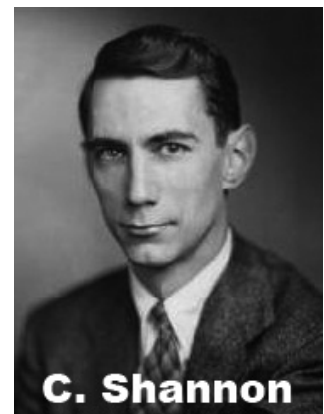
$$S = -k \sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \ln p_\omega, \quad (2.5)$$

donde k es una constante elegida para fijar las unidades con que se mide S , se llama **entropía de Shannon** de la distribución de probabilidad $p_1, p_2, \dots, p_\Omega$.

Claude Shannon introdujo la cantidad S de la ecuación 2.5 en sus trabajos fundacionales de la Teoría de la Información, a mediados del siglo XX. Sin embargo, no era la primera vez que la suma del producto de las probabilidades por sus logaritmos hacía su aparición en la ciencia: oh casualidad, Boltzmann ya se había topado con una expresión análoga, mientras exploraba cómo evaluar la entropía termodinámica en términos de variables mecánicas. Shannon, por su lado, la utilizó para cuantificar la información contenida en un mensaje expresado en formato digital —es decir, en una secuencia de símbolos. Tradicionalmente, cuando los símbolos utilizados son ceros y unos, se elige $k = 1/\ln 2$, de modo que $S = -\sum_{\omega=0,1} p_\omega \log_2 p_\omega$.

Para esta elección de k , la unidad de entropía se llama **bit**. Cuando las probabilidades de encontrar un cero o un uno son iguales, $p_0 = p_1 = 1/2$, la entropía es $S = 1$ bit. Esta es la información contenida en cada símbolo en esa secuencia (por ejemplo, la serie de resultados de tirar sucesivamente una moneda —no cargada— a cara o ceca).

La entropía de Shannon tiene una propiedad muy deseable desde el punto de vista de la conexión con la Termodinámica. Supongamos tener un sistema formado por dos subsistemas mutuamente



[†]Es importante complementar la lectura de estas notas con la realización de cálculos como éste, que normalmente desarrollaríamos en el pizarrón. En general, no son complicados, y resultan una buena introducción a los que habrá que encarar en los problemas de la práctica.

independientes, A y B , cada uno de los cuales accede a su propio conjunto de estados con probabilidades p_{ω_A} y q_{ω_B} , respectivamente. Debido a la independencia de los dos subsistemas, la probabilidad de que A se encuentre en el estado ω_A y B en el estado ω_B está dada por el producto $p_{\omega_A} q_{\omega_B}$. Bajo estas condiciones, es posible demostrar (como propone un ejercicio de la práctica) que la entropía del sistema total se separa en dos términos, $S = S_A + S_B$, donde las entropías S_A y S_B son las correspondientes a cada subsistema, calculadas con las respectivas probabilidades:

$$S_A = -k \sum_{\omega_A=1}^{\Omega_A} p_{\omega_A} \ln p_{\omega_A}, \quad S_B = -k \sum_{\omega_B=1}^{\Omega_B} q_{\omega_B} \ln q_{\omega_B}. \quad (2.6)$$

En otras palabras, la entropía de Shannon de un sistema es una cantidad **aditiva** respecto de los subsistemas mutuamente independientes, una propiedad compartida con la entropía de los sistemas en equilibrio termodinámico.

A partir de la próxima lección, veremos cómo utilizar la entropía de Shannon como punto de partida para proponer la formulación probabilística con que vamos a conectar la Mecánica con la Termodinámica.

3. Principio de máxima entropía

Habiendo introducido la entropía de Shannon, ecuación 2.5, estamos en condiciones de formular la hipótesis básica sobre la que construiremos la Mecánica Estadística: el **principio de máxima entropía**. Este principio establece que, *para un sistema en equilibrio termodinámico (macroscópico), la distribución de probabilidad de sus estados mecánicos (microscópicos) maximiza la entropía de Shannon*. En otras palabras, es posible calcular las probabilidades con que un sistema mecánico en equilibrio termodinámico se encuentra en cada uno de sus estados microscópicos (o **microestados**) requiriendo que S sea máxima respecto de esas mismas probabilidades. Vale la pena notar que siendo S una función continua, no negativa y acotada en el dominio sobre el que varían las probabilidades, siempre alcanza un máximo en ese dominio. Incluso es posible demostrar que el máximo se encuentra siempre en el interior del dominio. También es importante destacar que el principio de máxima entropía se formula *solamente* para sistemas mecánicos en equilibrio termodinámico. Su aplicación a sistemas de otra naturaleza (por ejemplo, J. S. Bach y/o sus composiciones musicales; ver figura 1.1) son abusos cuyas consecuencias corren por cuenta del usuario.

Necesariamente, la maximización de la entropía de Shannon S respecto de las probabilidades p_ω debe efectuarse condicionada por la normalización de las probabilidades, $\sum_\omega p_\omega = 1$. Como veremos más adelante, en ciertas situaciones tiene sentido físico agregar condiciones adicionales para realizar el cálculo. En todos los casos, estas condiciones pueden tenerse en cuenta en el proceso de maximización utilizando multiplicadores de Lagrange. Cuando la única condición es la normalización de las probabilidades, basta con introducir un solo multiplicador λ , definiendo la cantidad auxiliar

$$\hat{S} = -k \sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \ln p_\omega + \lambda \left(\sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega - 1 \right). \quad (3.1)$$

Las $\Omega + 1$ ecuaciones

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial p_\omega} = 0 \quad (\omega = 1, 2, \dots, \Omega), \quad \sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega = 1, \quad (3.2)$$

permiten obtener los valores de las Ω probabilidades p_ω que maximizan S , y el multiplicador λ . El resultado inmediato de este cálculo es

$$p_\omega = \Omega^{-1} \text{ para todo } \omega. \quad (3.3)$$

En otras palabras, con la única condición de que las probabilidades estén normalizadas, la maximización de la entropía implica que los microestados del sistema en estudio son equiprobables. Reemplazando esta distribución de probabilidad en la expresión para la entropía de Shannon, obtenemos

$$S = k \ln \Omega. \quad (3.4)$$



Con una notación levemente diferente, esta fórmula se lee –sucinto epitafio– sobre la tumba de Boltzmann en el Cementerio Central de Viena.

La distribución de probabilidad 3.3 se interpreta como la representación estadística de un sistema mecánico que evoluciona gobernado por las ecuaciones de Hamilton, es decir, un sistema aislado donde se conserva la energía (para simplificar la discusión, nos restringimos a considerar sistemas donde la energía coincide con el hamiltoniano). En la descripción estadística, entonces, un sistema mecánico en el que se conserva la energía se encuentra en cualquiera de sus estados accesibles con igual probabilidad. Nótese cuidadosamente que estas afirmaciones tienen el carácter de hipótesis, como interpretación del resultado de aplicar el principio de máxima entropía. Su validez provendrá de una verificación empírica. El *ensemble* formado por copias de un sistema mecánico distribuidas con igual probabilidad sobre todos los microestados de una dada energía se llama **microcanónico**.

Como bien sabemos, sin embargo, desde el punto de vista de la Termodinámica tiene interés considerar sistemas capaces de intercambiar energía con el exterior –es decir, sistemas que no están aislados. De hecho, en la práctica, llegar a la condición de equilibrio termodinámico implica típicamente interactuar con el ambiente a través del intercambio de energía. La maximización de la entropía se generaliza en esta dirección admitiendo que el sistema accede a microestados con diferentes energías, ϵ_ω , cada uno con probabilidad p_ω , con la condición de que la energía promediada sobre todos los microestados (**energía media**) tenga un dado valor E :

$$\sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \epsilon_\omega = E. \quad (3.5)$$

Esta condición puede incorporarse al proceso de maximización de la entropía introduciendo un nuevo multiplicador de Lagrange:

$$\hat{S} = -k \sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \ln p_\omega + \lambda \left(\sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega - 1 \right) + \lambda' \left(\sum_{\omega=1}^{\Omega} p_\omega \epsilon_\omega - E \right). \quad (3.6)$$

Las $\Omega + 2$ ecuaciones 3.2 y 3.5 permiten ahora obtener las Ω probabilidades p_ω que maximizan S , y los dos multiplicadores λ y λ' . Haciendo el cálculo explícitamente, el resultado para las probabilidades puede escribirse

$$p_\omega = \frac{1}{Z(E)} e^{-\beta(E) \epsilon_\omega}. \quad (3.7)$$

En esta expresión, las cantidades $Z(E)$ y $\beta(E)$ son combinaciones de los dos multiplicadores de Lagrange, que a su vez resultan ser funciones de la energía media E . En particular, $Z(E)$ cumple el papel de una constante de normalización, que asegura que $\sum_{\omega} p_\omega = 1$. En cuanto a $\beta(E)$ –que, como veremos en el futuro, es generalmente una cantidad positiva– controla cómo varía la probabilidad con la energía de cada microestado. En efecto, a diferencia del *ensemble* microcanónico, ahora la probabilidad no es la misma para cada microestado, sino que depende de su energía. Para $\beta > 0$, p_ω decrece exponencialmente con ϵ_ω . El factor exponencial $\exp(-\beta \epsilon_\omega)$ –omnipresente, como veremos, en toda la formulación de la Mecánica Estadística– suele llamarse **factor de Boltzmann**.

El *ensemble* formado por copias de un sistema mecánico que puede acceder a microestados de energías cualesquiera ϵ_ω , con la condición de que la energía media esté fijada en un valor E , y donde la probabilidad p_ω de cada microestado está dada por 3.7, recibe el calificativo de **canónico**.

Los resultados 3.3 y 3.7, obtenidos maximizando la entropía completamente *in abstracto* –es decir, sin hacer referencia a ningún sistema físico en particular– pueden causar cierta (o mucha) perplejidad en la/el estudiante que se los encuentra por primera vez. Una parte importante de las clases que siguen va a estar dedicada a ilustrar su aplicación en situaciones concretas, primero con el *ensemble* microcanónico y luego con el canónico. Como veremos, la conexión entre esta formulación probabilística para los sistemas mecánicos y las respectivas relaciones termodinámicas van a comenzar a aparecer desde las primeras aplicaciones, lo que nos va a ayudar a ganar confianza en la base conceptual y las metodologías de la Mecánica Estadística.

4. Gas ideal en el *ensemble* microcanónico

Como vimos en la lección 3, la descripción estadística de un sistema aislado en el que se conserva la energía está dada por el *ensemble* microcanónico, en el que se asigna la misma probabilidad a cada microestado del sistema. En esta lección, como primera aplicación de la formulación microcanónica, vamos a considerar un conjunto de N partículas idénticas de masa m , encerradas en un volumen tridimensional V , contra cuyas paredes chocan elásticamente. Las partículas interactúan débilmente, en el sentido de que intercambian energía a través de colisiones ocasionales y localizadas en el espacio, pero la mayor parte del tiempo se comportan como partículas libres. En virtud de esta suposición, aproximaremos la energía total E del sistema por la suma de las energías cinéticas de las partículas. Nuestro objetivo será calcular la entropía de Shannon de este sistema mecánico en el *ensemble* microcanónico, dada por la ecuación 3.4.

El primer problema que salta a la vista al encarar este cálculo es que, de acuerdo a 3.4, la entropía es proporcional al logaritmo del número de microestados accesibles al sistema. En la descripción clásica de los sistemas mecánicos, sin embargo, ese número es infinito, ya que las variables que definen cada estado (posiciones y velocidades) toman valores continuos. En nuestro auxilio aparece, por primera vez pero no por última, la **Mecánica Cuántica**. Los resultados del tratamiento cuántico de los sistemas mecánicos (tal como se estudiará en el curso correspondiente) indican que el espacio de las fases no es un continuo, sino que está dividido en “celdas” discretas, de tamaño finito, dentro de cada una de las cuales hay **un solo microestado**.[†] Para un sistema mecánico con G grados de libertad, cuyo espacio de las fases tiene $2G$ dimensiones (G coordenadas y G impulsos), el volumen de cada celda es h^G , donde $h \approx 6,6 \times 10^{-34}$ J s (joule segundo) es la **constante de Planck**. Visto el pequeñísimo valor de h , no es inesperado que esta discretización del espacio de las fases pase desapercibida en la Mecánica Clásica. En todo caso, la división en celdas que contienen un solo microestado cada una nos permite calcular inmediatamente el número de estados en un dado volumen U del espacio de las fases de $2G$ dimensiones, simplemente como el cociente U/h^G . En nuestro sistema, el número de grados de libertad es el producto de la dimensión del espacio por el número de partículas, $G = 3N$.



Los problemas no terminan aquí, sin embargo. La prescripción microcanónica indica que los Ω microestados que deben contarse para calcular la entropía son aquellos que corresponden a una energía dada E . Como adelantamos, en nuestro sistema E es la energía cinética total de las partículas, que escribimos

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N |\vec{p}_n|^2, \quad (4.1)$$

donde $\vec{p}_n = (p_n^x, p_n^y, p_n^z)$ es el impulso de la partícula n -ésima. En el espacio de las fases, la ecuación

[†]Estrictamente, el concepto de espacio de las fases no existe en la Mecánica Cuántica. La discretización del espacio de las fases es una interpretación de los resultados cuánticos trasladados al contexto clásico.

4.1 representa la superficie de una **hiperesfera** en las variables de impulso. Pero la superficie de una hiperesfera –como toda hipersuperficie– tiene volumen cero de modo que, en el sentido del párrafo anterior, ¡no puede contener ningún microestado! Es de nuevo desde la Mecánica Cuántica que surge una solución para este obstáculo. En la perspectiva cuántica, la energía de un sistema no puede conocerse exactamente: siempre existe una incerteza –asociada a la resolución temporal con que se observa al sistema– que hace que la energía pueda determinarse solamente a menos de una cierta cantidad δE . Idealmente, esta incerteza en el valor de la energía será mucho menor que E . Admitiendo esta indeterminación, la hiperesfera se transforma en una “cáscara hiperesférica” de espesor finito, relacionado con δE , que ahora sí posee volumen y, por lo tanto, contiene un dado número de microestados.

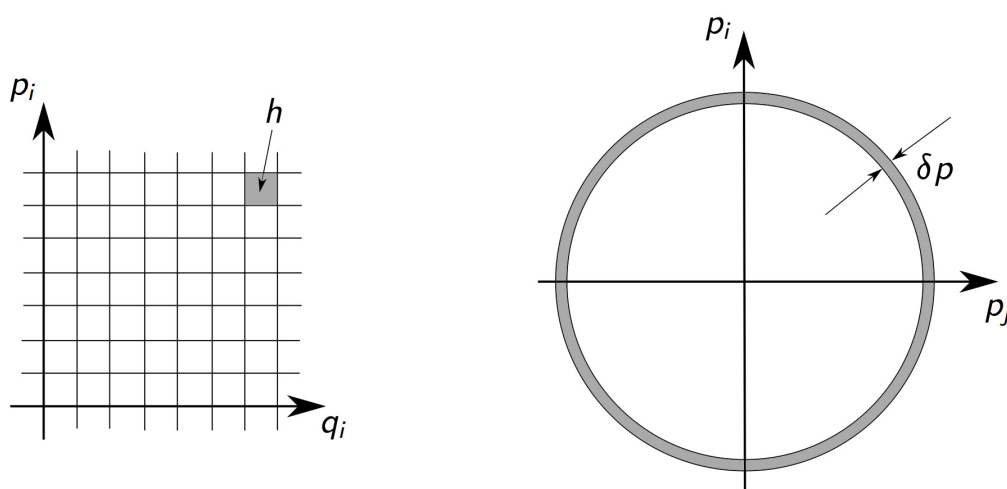
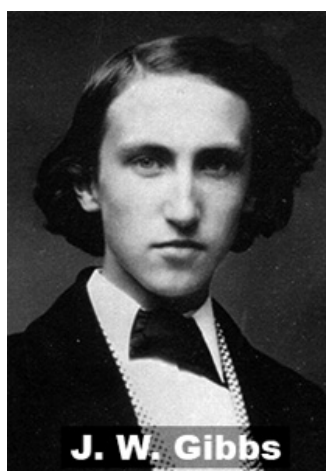


Figura 4.1: Representación esquemática de la división del espacio de las fases en “celdas” de tamaño h por cada grado de libertad (izquierda), y de la “cáscara hiperesférica” de energía constante –con incerteza cuántica– en las coordenadas de impulso (derecha).



J. W. Gibbs

Finalmente, hay un tercer aspecto de origen cuántico a tener en cuenta en nuestro cálculo. En la Mecánica Clásica las partículas idénticas del sistema son distinguibles: dos microestados que difieren en el intercambio de las variables mecánicas (posiciones y velocidades) de dos partículas se consideran diferentes y, de hecho, corresponden a diferentes puntos en el espacio de las fases. La Mecánica Cuántica, en cambio, prescribe que dos (o más) partículas que comparten el dominio espacial donde se mueven deben ser consideradas **indistinguibles**: el intercambio de sus variables mecánicas no produce estados diferentes. Por lo tanto, si vamos a contar microestados a partir de un cálculo de volumen en el espacio de las fases, será necesario que “descontemos” todos los estados que difieren entre sí

en el intercambio de partículas. Parece complicado, pero no lo es: suponiendo que no hay partículas cuyas posiciones y velocidades coinciden, basta con dividir el resultado por $N!$, que es justamente el número total de formas de intercambiar las N partículas. Históricamente, durante el desarrollo de la Mecánica Estadística y antes del de la Mecánica Cuántica, la necesidad de introducir esta corrección

dio lugar a la llamada **paradoja de Gibbs**: nadie entendía por qué era necesaria la corrección pero, de no introducirla, la entropía calculada a partir de la ecuación 3.4 resultaba ser una cantidad no extensiva respecto del número de partículas N (como se demostrará en un ejercicio de la práctica).

El volumen del espacio de las fases ocupado por los microestados que nos interesan se calcula como una integral sobre el espacio de las fases, que tiene la forma de un producto de contribuciones provenientes de las diversas variables mecánicas involucradas. (i) De las coordenadas espaciales de cada partícula tenemos un factor V , ya que cada partícula puede acceder a todo el volumen ocupado por el sistema. En total, por lo tanto, las coordenadas espaciales contribuyen a la integral con un factor V^N . (ii) De las variables de impulso, tenemos el volumen de la cáscara hipersférica descrita más arriba. No es difícil convencerse de que su radio coincide con el impulso que tendría una partícula que acapara toda la energía del sistema, es decir, $p = \sqrt{2mE}$. Por otro lado, si la incerteza en energía es pequeña, el espesor de la cáscara en las variables de impulso (ver figura 4.1) puede calcularse como

$$\delta p = \frac{dp}{dE} \delta E = \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E. \quad (4.2)$$

Además, si δp es suficientemente pequeño comparado con p , el volumen de la cáscara estará directamente dado por el producto de su superficie por su espesor. El área de una hipersfera de radio R en d dimensiones es

$$A_d(R) = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} R^{d-1}, \quad (4.3)$$

donde $\Gamma(x) = \int_0^\infty u^{x-1} e^{-u} du$ es la función gamma.[†] En nuestro caso $d = 3N$, de modo que el volumen de la cáscara resulta ser

$$A_{3N}(p) \delta p = A_{3N}(\sqrt{2mE}) \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E. \quad (4.4)$$

Multiplicando las contribuciones al volumen en el espacio de las fases provenientes de coordenadas espaciales y de impulso, dividiendo por el volumen de la celda elemental, h^{3N} , y también dividiendo por $N!$ para tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas, obtenemos finalmente el número de estados del sistema:

$$\Omega(N, V, E) = \frac{V^N A_{3N}(\sqrt{2mE})}{h^{3N} N!} \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E = \frac{m V^N}{h^{3N} N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2-1} \delta E. \quad (4.5)$$

Nótese que este resultado quedó expresado en las variables naturales de la entropía termodinámica para un sistema gaseoso: el número de partículas, el volumen, y la energía. Suponiendo que N es muy grande –aproximación que, para este sistema, llamamos **límite termodinámico**– podemos utilizar la fórmula de Stirling 2.3 para obtener la entropía de Shannon dada por 3.4:

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E) = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk. \quad (4.6)$$

Ahora, supongamos por un momento que –con una gran dosis de coraje– identificamos a S , N , V y E como las respectivas variables termodinámicas y, utilizando las definiciones usuales, introducimos

[†]Si n es un número natural, $\Gamma(n) = (n-1)!$

cantidades tales como la presión y la temperatura:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{(\partial S / \partial V)_{N,E}}{(\partial S / \partial E)_{N,V}}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}. \quad (4.7)$$

A partir de 4.6, obtenemos inmediatamente

$$PV = NkT, \quad \frac{1}{2}kT = \frac{E}{3N}. \quad (4.8)$$

Admitiendo que k se elige igual a la constante de Boltzmann, la primera de estas expresiones no es otra cosa que la **ecuación de estado del gas ideal**. La segunda expresa el llamado **principio de equipartición** para un gas ideal monoatómico, es decir, la relación entre temperatura y energía de la cual deriva su **calor específico** a volumen constante,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk. \quad (4.9)$$

Estos resultados son alentadores. Nos muestran que a partir de la formulación estadística microcanónica de un sistema de partículas débilmente interactuantes, identificando los parámetros microscópicos N , V y E , y la entropía de Shannon S con las variables termodinámicas homónimas, obtenemos las relaciones termodinámicas del sistema macroscópico correspondiente, en este caso, un gas ideal. Nótese que, a nivel de la Termodinámica, las relaciones 4.8 son postulados con los que se caracteriza al gas ideal monoatómico. Aquí las hemos deducido de la formulación estadística de un sistema mecánico en particular.

Antes de terminar esta lección, resulta útil repasar las etapas que nos conducen hasta los resultados que acabamos de exponer.

1. Formulando la hipótesis ergódica, introducimos la noción de probabilidad asociada a los microestados de un sistema mecánico.
2. El principio de maximización de la entropía de Shannon nos permite obtener, para el equilibrio termodinámico, la distribución de probabilidad sobre los microestados bajo diversas condiciones, que definen diferentes *ensembles* estadísticos.
3. Con la distribución de probabilidad obtenida del proceso de maximización, podemos calcular cuánto vale la entropía de Shannon en el máximo.
4. Implementando este programa para un sistema mecánico formado por partículas débilmente interactuantes, en el *ensemble* microcanónico, calculamos el máximo de su entropía de Shannon.
5. Identificando la entropía, el número de partículas, el volumen y la energía del sistema mecánico con las variables termodinámicas homónimas, obtuvimos las relaciones constitutivas (ecuación de estado, principio de equipartición) que, a nivel termodinámico, definen (con carácter de postulados) un gas ideal –la contraparte macroscópica del sistema mecánico del cual partimos.

5. Un sistema cuántico en el *ensemble* microcanónico: espines en un campo magnético

El **espín** es una propiedad fundamental de las partículas elementales –como la masa y la carga eléctrica. Sus manifestaciones macroscópicas pasaron generalmente desapercibidas en la Física clásica, dado que ocurren a través de fenómenos relativamente complejos y combinadas con efectos de otros orígenes, en particular, en la respuesta magnética de los medios materiales. Se trata de una propiedad de carácter pseudovectorial –como el impulso angular– que, a pesar de lo que sugiere su nombre en inglés (*spin*), no está asociada a un movimiento de rotación intrínseco. Las partículas compuestas, como núcleos, átomos y moléculas, tienen un espín determinado por la combinación de los espines de las partículas elementales que las conforman.

Al igual que otras propiedades de naturaleza cuántica, el espín está cuantificado, de modo que sus posibles valores forman un conjunto discreto. Tratándose de una cantidad pseudovectorial, esta discretización se manifiesta tanto en su módulo como en sus componentes. El módulo del espín, al cual llamamos directamente el espín de la partícula, puede adoptar solamente valores enteros o semienteros, $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2$, etcétera. Los electrones, protones y neutrones tienen espín $s = 1/2$. Los fotones y los gluones, $s = 1$. Las partículas compuestas pueden tener espines más grandes, pero siempre enteros o semienteros. La componente de un espín s a lo largo de cualquier dirección ($\hat{z}$, digamos), puede adoptar $2s + 1$ valores: $s_z = -s, -s + 1, -s + 2 \dots s - 2, s - 1, s$. Los espines $s = 1/2$, por ejemplo, tienen solo dos proyecciones posibles, $s_z = \pm 1/2$.

En el sistema que vamos a estudiar a continuación, nos interesa tener en cuenta la respuesta magnética de las partículas con espín: en presencia de un campo magnético estacionario, se comportan como un momento magnético –es decir, como un pequeño imán– con energía mínima si el espín apunta en la dirección y sentido del campo, y máxima si apunta en sentido contrario. Sin embargo, debido a la cuantificación de las componentes del espín, su orientación relativa con el campo magnético no puede ser cualquiera. Una partícula de espín $s = 1/2$, por ejemplo, puede estar orientada solamente “a favor” o “en contra” del campo, debido a que su componente a lo largo de esa dirección admite solo los valores $\pm 1/2$. Como consecuencia, su energía en presencia de un campo magnético de módulo B puede adoptar únicamente los valores $\pm \mu B$. El valor del momento magnético μ depende del tipo de partícula de que se trate. Para los electrones, por ejemplo, $\mu \approx 9,3 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ (joule por tesla).

Consideremos entonces N partículas de espín $s = 1/2$ (a las cuales llamaremos directamente “espines”), con momento magnético μ , en presencia de un campo magnético B . Supondremos que los espines están espacilamente localizados –es decir, no se mueven– de modo que la única contribución a la energía proviene de la interacción espín-campo. Este tipo de sistema es un “caballito de batalla” tradicional en la construcción de modelos que describen la respuesta magnética de un material sólido, teniendo en cuenta la naturaleza cuántica de las partículas que lo conforman. Como los espines están localizados, pueden considerarse como partículas *distinguibles* –a diferencia de las partículas

de un gas, como en la lección 3, que comparten el dominio espacial en que se mueven.

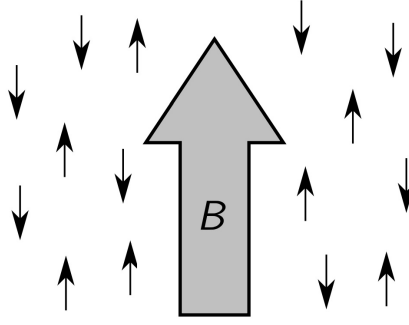


Figura 5.1: Conjunto de espines $1/2$ en presencia de un campo magnético B . Usualmente se representa a cada espín como una flechita apuntando en alguna de sus orientaciones accesibles, en este caso, “a favor” o “en contra” del campo.

Un dado estado del conjunto de N espines queda completamente caracterizado por la identificación de cuáles apuntan en el sentido del campo y cuáles en el sentido contrario. Si la cantidad de espines apuntando en cada sentido es, respectivamente, N_+ y N_- , la energía total debida a la interacción con el campo vale $E = -\mu B(N_+ - N_-)$. Por otro lado, obviamente, $N_+ + N_- = N$. En el *ensemble* microcanónico la energía total E está fija, lo que nos permite calcular N_+ y N_- como función de N y E :

$$N_{\pm}(N, E) = \frac{1}{2} \left(N \mp \frac{E}{\mu B} \right) = \frac{N}{2} (1 \mp e), \quad (5.1)$$

donde el parámetro $e = E/N\mu B$ está dado por la energía E normalizada por su valor máximo $N\mu B$, que corresponde al estado en el que todos los espines apuntan en sentido contrario al campo. Cuando todos los espines apuntan en el mismo sentido que el campo, la energía alcanza su mínimo $E = -N\mu B$. Por lo tanto, e varía entre -1 y 1 .

Como los espines son distinguibles, el número total de estados para un dado valor de la energía está dado por los diferentes modos de elegir la correspondiente cantidad de espines que apuntan en el sentido del campo, $N_+(N, E)$ –o, equivalentemente, $N_-(N, E)$. Este no es otro que el coeficiente binomial,

$$\Omega(N, E) = \frac{N!}{N_+(N, E)! N_-(N, E)!}. \quad (5.2)$$

Reemplazando los valores de $N_{\pm}(N, E)$ dados en 5.1 y utilizando la aproximación de Stirling 2.3 para calcular $\ln \Omega(N, E)$, obtenemos la entropía de Shannon:

$$S(N, E) = -Nk \left(\frac{1-e}{2} \ln \frac{1-e}{2} + \frac{1+e}{2} \ln \frac{1+e}{2} \right). \quad (5.3)$$

Al igual que en la lección 3, encontramos una expresión para S en términos de las variables naturales de la entropía termodinámica (en este caso, no hay volumen asociado al sistema). En vista de los resultados obtenidos para el gas ideal, esto nos anima a calcular el equivalente a la temperatura, con la expresión termodinámica usual:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{N\mu B} \left(\frac{\partial S}{\partial e} \right)_N = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{1-e}{1+e} \right). \quad (5.4)$$

Si, en términos termodinámicos, consideramos a la energía total E como variable extensiva respecto del número de espines –es decir, proporcional a N – la energía normalizada e resulta ser una cantidad intensiva. Como consecuencia, muy convenientemente, la entropía es extensiva y la temperatura es intensiva.

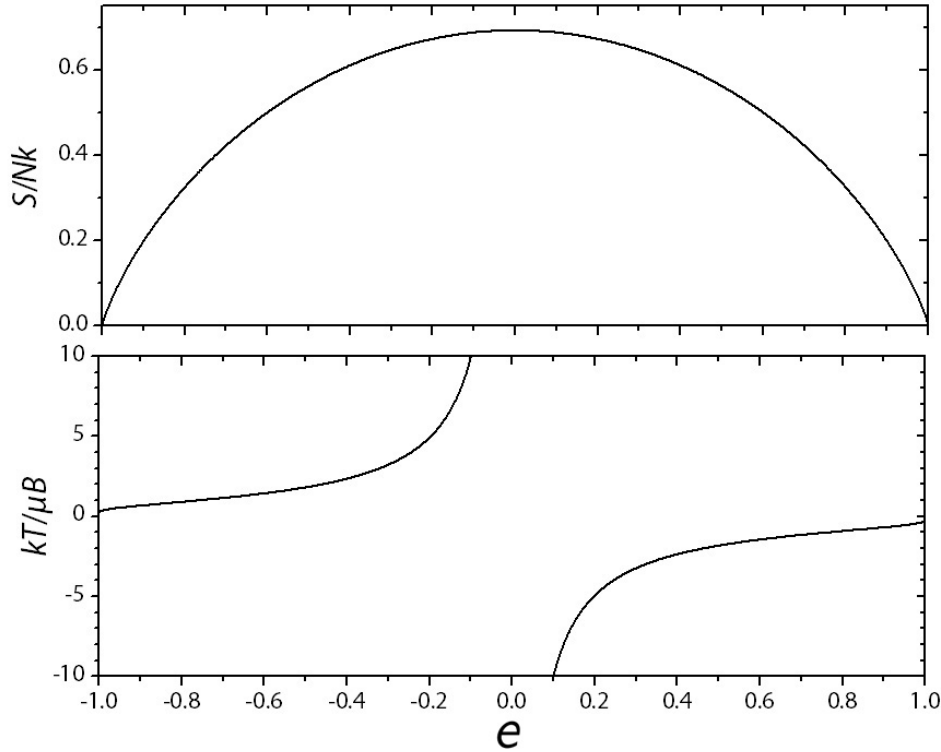


Figura 5.2: Entropía de Shannon (arriba) y temperatura (abajo) como función de la energía normalizada, para un sistema de espines 1/2 en un campo magnético.

El panel superior de la figura 5.2 muestra la entropía de Shannon, normalizada por el factor Nk , como función de la energía normalizada e . Vemos que S se anula para los valores extremos de la energía, donde el número de estados accesibles al sistemas es uno. En efecto, hay una sola configuración posible en que todos los espines apuntan en el mismo sentido que el campo o en el opuesto. Para $e = 0$, el número de configuraciones es máximo y la entropía alcanza su valor extremo, $S/Nk = \ln 2$. La simetría de la curva respecto de $e = 0$ refleja la simetría del problema bajo una inversión en la dirección del campo.

El panel inferior de la figura representa la temperatura normalizada, $kT/\mu B$, como función de e , según la ecuación 5.4. Notemos, en primer lugar, que la temperatura es cero cuando la energía es mínima ($e = -1$). La anulación de T en el **estado fundamental** –es decir, en el estado de mínima energía– es una propiedad general de todos los sistemas cuánticos. Para $-1 < e < 0$, la entropía crece con la energía y, en consecuencia, la temperatura es positiva. A medida que nos acercamos a $e = 0$, la entropía se acerca a su máximo, y la temperatura aumenta rápidamente, con una divergencia para energía cero. A partir de allí, S decrece al aumentar e , y el sistema presenta un régimen de **temperatura negativa**.

En el presente sistema, la existencia de estados con $T < 0$ es una mera consecuencia de la disminución del número de configuraciones accesibles al acercarnos a la energía máxima. En esos estados, el sistema tiene un “exceso de energía” respecto de la situación de máxima entropía, donde la temperatura diverge. En general, la interpretación física de un régimen de temperaturas negativas debe hacerse con cuidado. En un sistema aislado como se supone en el *ensemble* microcanónico, en principio, no es un inconveniente que la temperatura sea negativa, si es que la entropía disminuye con la energía. Pero ¿qué sucedería si ponemos a este sistema en contacto con otro, de temperatura positiva? ¿Es posible mantener un sistema a temperatura negativa en un experimento? ¿Sería posible utilizar un sistema a temperatura negativa como baño térmico? Dejamos estas preguntas abiertas para que l@s interesad@s piensen, investiguen, e intenten responderlas.

6. Formulación estadística del contacto térmico

Para avanzar en la formalización de la relación entre las formulaciones estadística y termodinámica, vamos a considerar un sistema aislado del entorno y formado por dos subsistemas, 1 y 2, que en principio supondremos aislados uno del otro. Cada uno de los subsistemas accede a su propia colección de microestados, $\Omega_1(E_1)$ y $\Omega_2(E_2)$, dependientes de las respectivas energías (y posiblemente de otros parámetros, que no es necesario especificar en este argumento). Dado que los subsistemas están mutuamente aislados, la energía del sistema conjunto es $E_0 = E_1 + E_2$. Por otro lado, el número total de microestados del sistema conjunto está dado por el producto $\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$, ya que por cada estado del sistema 1 hay $\Omega_2(E_2)$ estados del sistema 2, y viceversa.

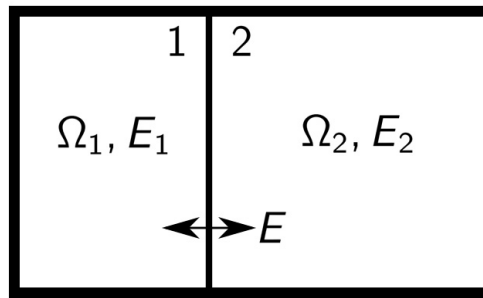


Figura 6.1: Un sistema formado por dos subsistemas estadísticamente independientes, cada uno con su conjunto de microestados accesibles. Llegar al equilibrio termodinámico requiere algún mecanismo de intercambio de energía, es decir, de contacto térmico.

Postulamos ahora que el estado de equilibrio termodinámico del sistema conjunto –o, equivalentemente, de un subsistema con el otro– se alcanzará para valores de E_1 y $E_2 = E_0 - E_1$ que maximicen el número de estados $\Omega(E_1, E_2)$. Notemos que este postulado es una extensión del principio de maximización de la entropía aplicado a un sistema aislado, es decir, en el *ensemble* microcanónico. Para los sistemas microcanónicos, de hecho, la entropía maximizada respecto de las probabilidades (ecuación 3.4) es una medida directa del número de estados. En consecuencia, encontrar el máximo de $\Omega(E_1, E_2)$ equivale a una maximización adicional de la entropía, respecto del nuevo parámetro E_1 (o, lo que es lo mismo, E_2), que caracteriza la distribución de energía entre los dos subsistemas.

Pedimos entonces que se satisfaga

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \Omega(E_1, E_2) = \frac{\partial}{\partial E_1} \Omega(E_1, E_0 - E_1) = \frac{\partial}{\partial E_1} [\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)] = 0. \quad (6.1)$$

Para un valor fijo de E_0 , las variaciones de E_1 y E_2 son iguales en módulo y de signo contrario, de modo que de la relación anterior deducimos

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial}{\partial E_1} \Omega_1(E_1) = \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial}{\partial E_2} \Omega_2(E_2). \quad (6.2)$$

De acuerdo a nuestro postulado, entonces, el equilibrio térmico se establece cuando la cantidad

$$\beta_i = \frac{1}{\Omega_i(E_i)} \frac{\partial}{\partial E_i} \Omega_i(E_i) = \frac{\partial}{\partial E_i} \ln \Omega_i(E_i) \quad (i = 1, 2) \quad (6.3)$$

es idéntica en ambos subsistemas: $\beta_1 = \beta_2$.

Mientras tanto, en el ámbito de la Termodinámica, sabemos que el equilibrio entre dos sistemas está dado por la igualdad entre sus temperaturas:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1^T}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2^T}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (6.4)$$

donde S_i^T denota la entropía de cada sistema como variable termodinámica. Comparando las ecuaciones 6.2 y 6.4, vemos que la condición de equilibrio termodinámico –tanto desde la formulación estadística como en la termodinámica– se expresa como la igualdad de cantidades definidas para cada (sub)sistema. Ambas formulaciones se vuelven equivalentes si identificamos la entropía termodinámica con $\ln \Omega$ y la inversa de la temperatura con β .

Estrictamente, la forma más general de identificar 6.2 con 6.4 es escribir

$$S = S_0 + k \ln \Omega, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (6.5)$$

donde S_0 y k son constantes arbitrarias. La constante aditiva S_0 no juega ningún papel cuando tratamos con cantidades que se obtienen como derivadas de la entropía. Si elegimos $S_0 = 0$, como hicimos hasta ahora, estamos asignando entropía nula a los sistemas con un solo microestado accesible, $\Omega = 1$ (como, por ejemplo, en los estados de mínima y máxima energía del sistema de espines estudiado en la lección 5). Por otro lado, Ludwig Boltzmann postuló que la constante k es universal para todos los sistemas físicos, con lo que se aseguró de que hoy la llamemos **constante de Boltzmann**. Su valor es $k \approx 1,4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (joule por kelvin).

Notemos que, en la práctica, la maximización del número de estados del sistema conjunto respecto de la distribución de energías en los dos subsistemas requiere que haya algún mecanismo de intercambio de energía entre los dos. De lo contrario, no podrían producirse las variaciones de energía necesarias para alcanzar el máximo. Análogamente, el equilibrio termodinámico entre dos sistemas se alcanza si ambos se encuentran en **contacto térmico**. Las condiciones en que realizamos la maximización de $\Omega(E_1, E_2)$ para obtener la ecuación 6.2, de hecho, especifican qué entendemos por contacto térmico desde el punto de vista estadístico: los dos subsistemas pueden intercambiar energía de modo de lograr la maximización del número de microestados del sistema conjunto, pero este proceso no modifica su independencia estadística mutua. En otras palabras, es válida la factorización del número de microestados: $\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$. Una vez alcanzado el máximo, suponiendo que la energía de los subsistemas deja de variar, ambos pueden volver a considerarse aislados, es decir, en situación microcanónica.

La identificación de las condiciones de equilibrio desde las perspectivas de la Mecánica Estadística y de la Termodinámica es un paso fundamental en la conexión conceptual de ambos niveles de descripción. Hecha esta identificación, nos vamos a animar a utilizar la entropía de Shannon para calcular las variables termodinámicas mediante las definiciones usuales, como ya adelantamos en las lecciones 4 y 5. Por ejemplo, para un sistema de tipo gaseoso –donde la entropía depende de la

energía, el volumen y el número de partículas (como en la lección 4)– tendremos

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E}, \quad (6.6)$$

para la temperatura, la presión, y el potencial químico, respectivamente. A su vez, invirtiendo la relación de S con la energía, $E \equiv E(N, V, S)$, podemos calcular

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V}, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S}. \quad (6.7)$$

Será la comparación con resultados empíricos la que valide esta identificación entre las formulaciones estadística y termodinámica.

7. Ensemble canónico

Volvamos a considerar, como en la lección anterior, un sistema aislado en equilibrio termodinámico, formado por dos subsistemas en contacto térmico. Dada una energía E_0 para el sistema conjunto, llamemos $\Omega_0(E_0)$ al correspondiente número de microestados. Elijamos ahora un microestado ω en particular del subsistema 1, con energía ϵ_ω . Siendo E_0 la energía del sistema conjunto, ¿cuál es la probabilidad p_ω de que el subsistema 1 se encuentre en el microestado ω ? Para calcular p_ω , notamos que el número total de estados del sistema conjunto en que el subsistema 1 se encuentra en el microestado ω está dado por el número de microestados del subsistema 2 compatibles con las energías E_0 y ϵ_ω , es decir, $\Omega_2(E_0 - \epsilon_\omega)$. La probabilidad que buscamos es el cociente entre este número y el número total de microestados del sistema conjunto:

$$p_\omega = \frac{\Omega_2(E_0 - \epsilon_\omega)}{\Omega_0(E_0)}. \quad (7.1)$$

Vemos que esta probabilidad resulta ser función de la energía del microestado en cuestión: $p_\omega \equiv p_\omega(\epsilon_\omega)$. Supongamos ahora que la energía del sistema conjunto es mucho mayor que la del microestado del subsistema 1: $E_0 \gg \epsilon_\omega$ (y, por lo tanto, $E_2 = E_0 - \epsilon_\omega \gg \epsilon_\omega$). Tomando logaritmos en la ecuación anterior y desarrollando a primer orden en potencias de ϵ_ω obtenemos

$$\ln p_\omega(\epsilon_\omega) = \ln \left[\frac{\Omega_2(E_0)}{\Omega_0(E_0)} \right] - \epsilon_\omega \left(\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2 \right) (E_0), \quad (7.2)$$

o sea

$$p_\omega(\epsilon_\omega) = \frac{1}{Z(E_0)} e^{-\beta_2(E_0)\epsilon_\omega}. \quad (7.3)$$

En esta expresión, $\beta_2(E_0)$ es la misma cantidad introducida en la ecuación 6.3 –que luego identificamos como la inversa de la temperatura– calculada para el subsistema 2 y evaluada en la energía del sistema conjunto. El prefactor $1/Z(E_0) = \Omega_2(E_0)/\Omega_0(E_0)$, por su lado, da cuenta de la contribución del primer término en $\ln p_\omega(\epsilon_\omega)$.

En cuanto a la dependencia con la energía ϵ_ω del microestado considerado, $p_\omega(\epsilon_\omega)$ tiene exactamente la misma forma funcional que la probabilidad de la ecuación 3.7, que obtuvimos maximizando la entropía de Shannon bajo la condición de normalización de la probabilidad y fijando la energía media E del sistema en estudio. ¿Cómo se interpreta esta coincidencia? Para encontrar 3.7 habíamos supuesto que el sistema podía acceder a microestados con diferentes energías, con la condición de que la energía media se mantuviera fija. Sobre la base de ese resultado, identificamos $p_\omega(\epsilon_\omega)$ en 7.3 con la probabilidad de que el subsistema 1 se encuentre en el microestado ω de energía ϵ_ω , donde esta energía puede variar entre los diferentes estados accesibles al sistema. En efecto, el contacto térmico con el subsistema 2 hace posible que –aún en condiciones de equilibrio termodinámico– la energía de 1 fluctúe. Lógicamente, como el sistema conjunto está aislado, la energía del subsistema 2 también cambia pero, comparadas con la energía $E_2 = E_0 - \epsilon_\omega$, estas variaciones son despreciables.

En el marco de esta interpretación, el subsistema 2 actúa como **reservorio** o **baño término** para el subsistema 1. Su temperatura, dada por β_2 en 7.3, determina la probabilidad con que el

subsistema 1 accede a microestados con diferente energía. Para temperaturas bajas (β_2 grande), el subsistema 1 tenderá a concentrarse en los microestados de energía pequeña, mientras que para temperaturas altas (β_2 chico), se distribuirá más uniformemente sobre todos sus microestados. En equilibrio termodinámico, β_2 fija la temperatura de todo el sistema, de modo que el subíndice 2 se vuelve innecesario. Si T es la temperatura del sistema en equilibrio, escribimos directamente $\beta = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann (ver ecuación 6.5).

Tal como adelantamos en la lección 3, el *ensemble* en que los microestados de un sistema están representados según las probabilidades dadas en 3.7 y 7.3 se denomina **canónico**. De acuerdo a la interpretación propuesta en el párrafo anterior, el *ensemble* canónico representa la situación empírica más común en que encontramos un sistema en equilibrio termodinámico (de ahí el nombre). En efecto, ya sea en condiciones naturales o en un experimento, el sistema típicamente intercambia energía con el ambiente, que actúa como baño térmico, o con un reservorio preparado y controlado por el experimentador.

La probabilidad $p_\omega(\epsilon_\omega)$ de la ecuación 7.3 está dada en términos de la energía total E_0 , mientras que, en la ecuación 3.7, $p(\epsilon)$ se expresó en términos de la energía media E . Las dos formas son equivalentes, dado que la energía del sistema conjunto fija la energía media del (sub)sistema en contacto con el baño térmico. Sin embargo, en las aplicaciones del *ensemble* canónico, nunca se hace referencia a la energía total (sistema+baño), sino que la descripción se limita al sistema, cuyo estado macroscópico –y, en particular, su energía media– quedan determinados por la temperatura del baño. La condición de normalización de la probabilidad,

$$1 = \sum_{\omega} \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta\epsilon_{\omega}}, \quad (7.4)$$

donde la suma corre sobre todos los microestados del sistema (con todas las posibles energías ϵ_{ω}), permite obtener inmediatamente la cantidad Z como función de la temperatura –es decir, de β :

$$Z(\beta) = \sum_{\omega} e^{-\beta\epsilon_{\omega}}. \quad (7.5)$$

Obtenida $Z(\beta)$ calculamos la energía media,

$$E = \sum_{\omega} \epsilon_{\omega} p(\epsilon_{\omega}) = \sum_{\omega} \frac{\epsilon_{\omega}}{Z(\beta)} e^{-\beta\epsilon_{\omega}} = \frac{\sum_{\omega} \epsilon_{\omega} e^{-\beta\epsilon_{\omega}}}{\sum_{\omega} e^{-\beta\epsilon_{\omega}}}, \quad (7.6)$$

también como función de la temperatura.

La cantidad $Z(\beta)$ recibe el nombre de **función de partición**. La ecuación 7.5 muestra que, fijado el valor de β , $Z(\beta)$ está completamente definida por la colección de microestados de sistema bajo estudio –es decir, por sus propiedades mecánicas. Si bien $Z(\beta)$ no tiene un significado físico concreto, resulta ser una herramienta muy poderosa en el tratamiento estadístico canónico de los sistemas termodinámicos. En la práctica, si somos capaces de obtener la función de partición de un dado sistema físico realizando la suma de la ecuación 7.5, podremos obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema operando sobre $Z(\beta)$. Por ejemplo, es posible mostrar a partir de 7.6

que

$$E = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z}{\partial \beta}(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (7.7)$$

Del mismo modo, si calculamos la entropía de Shannon,

$$S = -k \sum_{\omega} p_{\omega} \ln p_{\omega} = -k \sum_{\omega} \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta \epsilon_{\omega}} [-\beta \epsilon_{\omega} - \ln Z(\beta)] = k\beta E + k \ln Z(\beta), \quad (7.8)$$

podemos reordenarla para obtener la cantidad

$$F = E - TS = -kT \ln Z(\beta), \quad (7.9)$$

a la que hemos denotado F ya que tiene exactamente la misma forma que la energía libre de Helmholtz termodinámica. De hecho, la “receta canónica” para establecer la conexión entre las descripciones estadística y termodinámica es análoga a la microcanónica: consiste en identificar a la entropía de Shannon, la energía media y la temperatura del baño térmico, respectivamente, con las variables termodinámicas entropía, energía y temperatura, y utilizarlas para calcular el resto de las cantidades macroscópicas relevantes. La validación de este procedimiento, como de costumbre, provendrá de la comparación con los experimentos.



Admitamos que, en esta lección, la formulación canónica se presentó en términos muy abstractos y generales. Para verla en funcionamiento y apreciar su potencial, es necesario aplicarla a situaciones concretas. En las dos lecciones que siguen vamos a tratar en el *ensemble* canónico los dos sistemas que ya estudiamos en el microcanónico en las lecciones 4 y 5. A fin de ilustrar en forma más efectiva ciertas propiedades de la formulación canónica, vamos a empezar por el sistema de espines en un campo magnético, para luego pasar al gas ideal. Adelantemos que el resultado más importante de este análisis será mostrar que, a pesar de que las formulaciones microcanónica y canónica parten de situaciones físicas diferentes a nivel mecánico, ambas producen descripciones termodinámicas completamente equivalentes.

8. Espines en el *ensemble* canónico

Como primera aplicación de la formulación canónica, retomemos el sistema de espines $s = 1/2$ en un campo magnético B de la lección 5. De acuerdo a la prescripción para el cálculo de la función de partición, la suma de la ecuación 7.5 debe realizarse sobre todos los microestados del sistema, cualesquiera sean sus energías. En este caso, esto implica sumar sobre las dos posibles orientaciones de cada espín, en el sentido del campo y en el opuesto.

Para realizar el cálculo, resulta conveniente introducir para cada espín n una variable σ_n igual a 1 si el espín apunta en el mismo sentido que el campo, y a -1 en caso contrario. Como función de esta variable, la energía del espín n vale $-\mu B \sigma_n$ (μ es el momento magnético de cada espín), y la energía total del sistema es

$$\epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -\mu B \sum_{n=1}^N \sigma_n. \quad (8.1)$$

Notemos que, debido a que los espines no interactúan entre sí, la energía es una suma de términos, cada uno asociado a un solo espín.

La suma sobre todos los estados del sistema puede expresarse como una suma múltiple sobre todas las variables de espín, cada una de ellas sobre los dos valores posibles de la variable. Para la función de partición tendremos entonces

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 e^{-\beta \epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)}. \quad (8.2)$$

El paso crucial en el cálculo reside en notar que, cuando reemplazamos la expresión de la energía total 8.1 en 8.2, la exponencial se separa en factores cada uno de los cuales depende de una sola de las variables de espín y, por lo tanto, es afectado por una sola de las sumatorias:

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma_1=-1}^1 e^{\beta \mu B \sigma_1} \sum_{\sigma_2=-1}^1 e^{\beta \mu B \sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 e^{\beta \mu B \sigma_N}. \quad (8.3)$$

En esta expresión, los factores asociados a cada sumatoria son idénticos (sólo difieren en el nombre del índice de la suma), de modo que

$$Z(\beta) = \left(\sum_{\sigma=-1}^1 e^{\beta \mu B \sigma} \right)^N \equiv Z_1(\beta)^N. \quad (8.4)$$

La cantidad $Z_1(\beta) = \exp(-\beta \mu B) + \exp(\beta \mu B)$ es una suma análoga a la función de partición, pero realizada sobre los estados de un solo espín. Para el sistema de espines, es lo que llamamos la **función de partición de una partícula**. Expresándola en términos de una función hiperbólica, obtenemos

$$Z(\beta) = [2 \cosh(\beta \mu B)]^N. \quad (8.5)$$

De acuerdo a nuestra discusión en la lección 7, podemos usar la función de partición para calcular la energía media del sistema de espines en presencia del campo magnético, a partir de la ecuación

7.7:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = -N\mu B \tanh(\beta\mu B) = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right). \quad (8.6)$$

Notablemente, invirtiendo esta relación entre energía y temperatura, reobtenemos la ecuación 5.4. Sin embargo, nótese con cuidado que en 8.6 la cantidades E y T son la energía media determinada por la interacción con el baño térmico y la temperatura del baño, respectivamente, mientras que en 5.4 son la energía total, fijada en el *ensemble* microcanónico, y la temperatura calculada a partir de la variación de la entropía con la energía.

Del mismo modo, si calculáramos la entropía de Shannon del sistema de espines en el *ensemble* canónico, utilizando la expresión 7.8 y realizando los reemplazos oportunos, reobtendríamos –salvo por una constante aditiva– la relación 5.3 entre entropía y energía (solo que allá era la energía total y aquí es la energía media). Estos resultados son una primera evidencia de la equivalencia, a nivel macroscópico, entre las formulaciones microcanónica y canónica, tal como adelantamos al final de la lección anterior. Dada esta equivalencia, que vamos a justificar más adelante, es posible identificar a la energía total microcanónica con la energía media canónica, y a ambas con la energía termodinámica. Con las otras variables termodinámicas será posible realizar el mismo tipo de identificación.

La energía media calculada en 8.6 nos permite evaluar el número medio de espines $N_{\pm}$ que apuntan en cada sentido, a partir de las relaciones $N = N_+ + N_-$ y $E = -\mu B(N_+ - N_-)$ (comparar con la lección 4). Además, suponiendo que los N espines ocupan un volumen V en el espacio, con densidad $n = N/V$, es posible asignarles a nivel macroscópico una magnetización (momento magnético por unidad de volumen) $M = \mu(N_+ - N_-)/V$, que resulta ser proporcional a la energía media. Teniendo en cuenta 8.6, obtenemos

$$M = -\frac{E}{VB} = n\mu \tanh(\beta\mu B). \quad (8.7)$$

Para $\beta\mu B \ll 1$ (campo magnético pequeño y/o temperatura grande), la magnetización resulta ser proporcional al campo, $M = \chi_M B$, donde

$$\chi_M = n\mu^2/kT \quad (8.8)$$

es la **susceptibilidad magnética**. La relación inversa entre susceptibilidad y temperatura es la **ley de Curie**, característica de una amplia clase de materiales a temperaturas moderadas y altas.

Una lección importante a extraer de nuestro análisis del sistema de espines es la **factorización** de la función de partición para subsistemas independientes. En general, cuando un sistema está dividido en dos subsistemas no interactuantes 1 y 2, la energía ϵ de cualquiera de los microestados del sistema conjunto se separa en dos términos, $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$, cada uno de ellos dependiente de las variables propias del respectivo subsistema. Al realizar la suma de la ecuación 7.5, sobre todos los microestados –es decir, sobre todos los posibles valores de todas las variables– tanto la exponencial de la energía como la suma se separan en dos factores. De este modo, la función de partición puede escribirse como $Z = Z_1 Z_2$, donde Z_1 y Z_2 son las funciones de partición de cada subsistema. La



forma de la función de partición del sistema de espines, $Z = Z_1^N$, demuestra una generalización inmediata de este resultado, para N subsistemas idénticos de un espín cada uno.

Otra observación a tener en cuenta es que el cálculo de la función de partición implica una suma sobre los microestados con *todas las energías posibles*, mientras que el conteo de microestados en formulación microcanónica se realiza con la condición de que la energía de los microestados sea siempre la misma. En general, imponer esta condición dificulta el cálculo, de modo que –desde un punto de vista operacional– la formulación canónica suele ser más sencilla de tratar que la microcanónica. Esta diferencia va a quedar bien clara en la próxima lección, en el caso del gas ideal.

9. Gas ideal en el *ensemble* canónico

Volvamos a considerar, ahora en el marco de la formulación canónica, un sistema de N partículas idénticas de masa m , débilmente interactuantes (en el mismo sentido que en la lección 4), encerradas en un volumen tridimensional V contra cuyas paredes chocan elásticamente. Vamos a calcular la función de partición de este sistema convirtiendo la suma sobre todos sus microestados, ecuación 7.5, en una integral sobre todo el espacio de las fases, y dividiendo por el volumen elemental ocupado por cada estado, h^{3N} . Como adelantamos al final de la lección anterior, ahora no será necesario restringirnos a la “cáscara hipersférica” de energía constante. Además, debido a la indistinguibilidad cuántica de las partículas, tenemos que descontar de la sumatoria los estados que difieren en el intercambio de partículas. Exactamente igual que en el cálculo microcanónico del número de estados, si suponemos que no hay partículas con idénticas posiciones y velocidades, la indistinguibilidad se tiene en cuenta dividiendo la sumatoria por $N!$. Es decir,

$$Z(\beta) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \int d\vec{r}_2 d\vec{p}_2 \cdots \int d\vec{r}_N d\vec{p}_N e^{-\beta\epsilon}, \quad (9.1)$$

donde $\vec{r}_n$ y $\vec{p}_n$ son las coordenadas espaciales y de impulso de la partícula n -ésima y ϵ es la energía cinética total del sistema, dada como en la ecuación 4.1.

Como ϵ no depende de las coordenadas espaciales, las integrales sobre estas coordenadas pueden realizarse inmediatamente, produciendo un factor V por cada partícula. Por otro lado, como ϵ es la suma de las energías cinéticas de todas las partículas, la exponencial $\exp(-\beta\epsilon)$ se factoriza completamente, y podemos escribir

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int e^{-\beta|\vec{p}|^2/2m} d\vec{p} \right)^N \equiv \frac{1}{N!} Z_1(\beta)^N, \quad (9.2)$$

donde $\vec{p}$ indica el impulso de una única partícula. Aquí vemos que, como resultado de la independencia mutua de las partículas, la función de partición se factoriza como en el sistema de espines de la lección anterior, excepto por el factor $1/N!$. En efecto,

$$Z_1(\beta) = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta|\vec{p}|^2/2m} d\vec{p} \quad (9.3)$$

es la función de partición calculada sobre los microestados de una única partícula. La integral que queda pendiente por evaluar en 9.2 sobre el espacio tridimensional de las variables de impulso de una partícula puede realizarse en coordenadas esféricas, explotando el hecho de que el integrando depende solamente del módulo del vector $\vec{p}$:

$$\int e^{-\beta|\vec{p}|^2/2m} d\vec{p} = 4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp = 4\pi m \int_0^\infty \sqrt{2m\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}. \quad (9.4)$$

En la última integral de esta serie de igualdades introdujimos como variable de integración a la energía cinética de una única partícula $\epsilon = p^2/2m$. Al final de esta lección, vamos a discutir con más detalle la utilidad de este cambio de variables.

Para el sistema de N partículas, la función de partición es entonces

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2}. \quad (9.5)$$

Utilizando la identificación con las variables termodinámicas que introdujimos en la lección 7, podemos calcular inmediatamente la energía libre de Helmholtz, ecuación 7.9, en sus variables naturales T , V y N :

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(\beta) = -kTN \left(1 + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right), \quad (9.6)$$

donde hemos utilizado la aproximación de Stirling 2.3 para N grande. A partir de $F(T, V, N)$, usando las fórmulas termodinámicas

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}, \quad (9.7)$$

obtenemos la entropía, la presión y el potencial químico. No inesperadamente a esta altura, de la segunda de estas ecuaciones reencontramos inmediatamente la ecuación de estado $PV = NkT$. De la primera, obtendríamos una expresión para la entropía que, a partir de la relación $F = E - TS$, nos permitiría calcular la energía E . Sin embargo, directamente a partir de la función de partición y teniendo en cuenta 7.7, llegamos a $E = 3NkT/2$, que coincide con la segunda de las ecuaciones 4.8 y de donde deriva el calor específico ya consignado en 4.9.

En cuanto al potencial químico, encontramos

$$\mu = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \equiv kT \ln [\lambda_Q^3(T)n]. \quad (9.8)$$

En el último miembro de esta igualdad, hemos expresado a μ en términos de la densidad del gas, $n = N/V$ y de la **longitud de onda térmica (de de Broglie)** $\lambda_Q(T) = h/\sqrt{2\pi mkT}$. Para moléculas como las del aire a $T = 300$ K, esta longitud es del orden de 10^{-11} m –menor que el radio atómico típico. La distancia característica entre las partículas de un gas es muchísimo más grande, con lo que el producto $\lambda_Q^3(T)n$ es una cantidad adimensional extremadamente pequeña. Para un gas ideal en condiciones normales, entonces, el cociente μ/kT es un número grande y negativo. La comparación entre la longitud de onda térmica y la longitud de onda cuántica de las partículas de un dado sistema físico sirve para fijar el límite entre la situación en que el sistema puede tratarse clásicamente (λ_Q chica) y el régimen en que es necesario considerar efectos cuánticos (λ_Q grande). Como vemos de la expresión de $\lambda_Q(T)$, estos efectos resultarán más importantes para temperaturas más bajas, y cuanto más livianas sean las partículas en cuestión.

Al igual que para el sistema de espines considerado en la lección anterior, la identificación de las cantidades calculadas en la formulación canónica –es decir, mediante la función de partición– con sus contrapartes termodinámicas, permite deducir el comportamiento macroscópico de un sistema de partículas libres –un gas ideal– a partir de sus propiedades mecánicas. Más aún, el resultado es

equivalente al que se obtiene de la formulación microcanónica. En la próxima lección, esbozaremos los argumentos que justifican esta **equivalencia de ensembles**.

Antes de terminar esta lección, hagamos una observación importante desde el punto de vista metodológico. Utilizando el cambio de variables que introdujimos en la ecuación 9.4, la función de partición de una partícula $Z_1(\beta)$ en 9.3 puede expresarse como una integral sobre la energía de una partícula, ϵ :

$$Z_1(\beta) = \frac{4\pi mV}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{2m\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \equiv \int_0^\infty g_1(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon. \quad (9.9)$$

La función $g_1(\epsilon) = 4\pi mV h^{-3} \sqrt{2m\epsilon}$ se llama **densidad de estados de una partícula**. Por definición, el producto $g_1(\epsilon)d\epsilon$ es el número (infinitesimal) de microestados de una partícula en el intervalo de energías $d\epsilon$ alrededor de la energía ϵ .

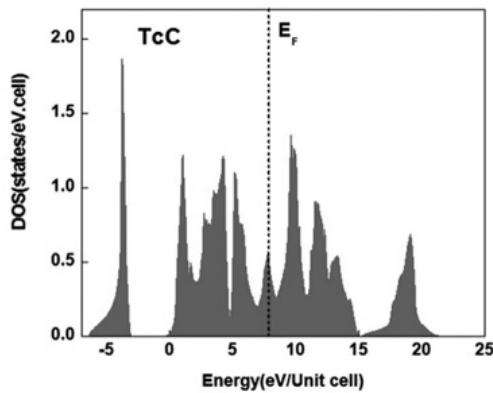
Del mismo modo, podríamos expresar la función de partición para el sistema de N partículas en 9.1 integrando sobre la energía total ϵ , como

$$Z(\beta) = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon, \quad (9.10)$$

donde la **densidad de estados de N partículas** está dada por

$$g(\epsilon) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \epsilon^{3N/2-1}. \quad (9.11)$$

Esta vez, el producto $g(\epsilon)d\epsilon$ es el número (infinitesimal) de microestados del sistema total en el intervalo $d\epsilon$ alrededor de ϵ . Matemáticamente hablando, la densidad de estados no es otra cosa que el factor de conversión entre las variables microscópicas coordenada e impulso, por un lado, y la energía, por otro. Es una propiedad mecánica del sistema bajo estudio y lo caracteriza completamente en cálculos donde, como en la función de partición, sumamos cantidades que sólo dependen de la energía.



Para un sistema sencillo en cuanto a su estructura mecánica, como un conjunto de partículas libres, la densidad de estados es una función simple de la energía —en este caso, una potencia cuyo exponente depende de la dimensión del espacio de las fases. En sistemas más complicados la situación suele ser muy diferente. La figura de la izquierda, por ejemplo, muestra la densidad de estados para los electrones inmersos en la red cristalina del carburo de tecnecio, calculada a partir de primeros principios (www.researchgate.net/publication/281961583).

10. Equivalencia de *ensembles*

Como hemos visto en lecciones anteriores, los *ensembles* microcanónico y canónico se construyen con distribuciones de probabilidad obtenidas a partir de la maximización de la entropía de Shannon en condiciones diferentes. La interpretación de la situación física asociada a cada uno identifica al *ensemble* microcanónico como la representación estadística de un sistema aislado, que accede a microestados de igual energía. El *ensemble* canónico, en cambio, representa a un sistema en contacto con un baño térmico. En esta segunda situación la energía de los microestados accesibles varía, pero la energía media sobre la distribución de probabilidad de los microestados se mantiene en un valor determinado por la temperatura del baño.

A pesar de esta diferencia cualitativa entre las situaciones físicas representadas por los dos *ensembles*, hemos visto en los dos sistemas estudiados hasta ahora –partículas libres encerradas en un volumen tridimensional, y espines en presencia de un campo magnético– que ambas formulaciones producen la misma descripción termodinámica. Más específicamente, realizada la identificación entre las cantidades homólogas de cada formulación estadística con las variables termodinámicas y tomado el límite termodinámico, los dos *ensembles* permiten deducir idénticas relaciones entre las variables termodinámicas. Esta coincidencia, que hemos ilustrado explícitamente con la ecuación de estado del gas ideal y con las relaciones entre energía y temperatura, se verifica en todos los sistemas que admiten un límite termodinámico y, como mencionamos en la lección anterior, suele denominarse **equivalencia de *ensembles***.

La equivalencia de *ensembles* se justifica observando que, en el límite termodinámico de un sistema en el *ensemble* canónico, las fluctuaciones de la energía alrededor de la energía media E son muy pequeñas comparadas con la propia E . Como consecuencia, el sistema se comporta macroscópicamente como si su energía total estuviera fija, como se supone en la formulación microcanónica.

Las fluctuaciones de la energía en el *ensemble* canónico pueden caracterizarse cuantitativamente calculando su varianza sobre la distribución de probabilidad $p_\omega(\epsilon_\omega) = Z(\beta)^{-1} \exp(-\beta\epsilon_\omega)$. Por definición, la varianza de la energía está dada por

$$\sigma_\epsilon^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \sum_\omega \epsilon_\omega^2 p_\omega(\epsilon_\omega) - \left[\sum_\omega \epsilon_\omega p_\omega(\epsilon_\omega) \right]^2, \quad (10.1)$$

donde $\langle \cdot \rangle$ indica valor medio sobre la distribución $p_\omega(\epsilon_\omega)$. Nótese que el valor medio $\langle \epsilon \rangle$ no es otra cosa que la energía media E (ver ecuación 7.6). Derivando el último miembro de 7.6, no es difícil demostrar que $\sigma_\epsilon^2 = -\partial E / \partial \beta$. A su vez, haciendo la correspondiente identificación con las variables termodinámicas, esta derivada puede expresarse en términos del calor específico:

$$\sigma_\epsilon^2 = -\frac{\partial E}{\partial \beta} = -\frac{dT}{d\beta} \frac{\partial E}{\partial T} = kT^2 C_V. \quad (10.2)$$

Esta relación nos muestra que el calor específico a volumen constante es una medida *casi* directa de las fluctuaciones de la energía.

Para cuantificar las fluctuaciones relativas de la energía, introducimos el cociente de su desviación estándar y su valor medio (a veces llamado **coeficiente de variación**):

$$V_\epsilon = \frac{\sigma_\epsilon}{\langle \epsilon \rangle} = \frac{\sqrt{-\partial E / \partial \beta}}{E}. \quad (10.3)$$

Desde el punto de vista termodinámico, las cantidades $\partial E / \partial \beta$ y E son extensivas, es decir, proporcionales al número de partículas en el sistema (o, más en general, al número de grados de libertad). Por lo tanto, las fluctuaciones relativas decrecen como la inversa de la raíz cuadrada de N , $V_\epsilon \propto 1/\sqrt{N}$, cuando N es grande. Por ejemplo, para un gas ideal en tres dimensiones tenemos

$$V_\epsilon = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{E} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} N k^2 T^2}}{\frac{3}{2} N k T} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (10.4)$$

Para el sistema de espines en un campo magnético, a partir de los resultados obtenidos en la lección 8, podemos encontrar

$$V_\epsilon = \frac{\sqrt{-\partial E / \partial \beta}}{E} = \frac{1}{\sqrt{N} \sinh(\beta \mu B)}, \quad (10.5)$$

que esta vez depende de la temperatura pero que, como era de esperarse, replica la proporcionalidad con $1/\sqrt{N}$.

A fin de visualizar la progresiva concentración de la probabilidad canónica alrededor de la energía media cuando N crece, resulta instructivo reescribir las sumas sobre estados de la ecuación 10.1 como integrales sobre la energía. Para esto, utilizamos la densidad de estados $g(\epsilon)$ introducida en la lección anterior. Tenemos

$$\begin{aligned} \sigma_\epsilon^2 &= \int g(\epsilon) \epsilon^2 \frac{e^{-\beta \epsilon}}{Z(\beta)} d\epsilon - \left[\int g(\epsilon) \epsilon \frac{e^{-\beta \epsilon}}{Z(\beta)} d\epsilon \right]^2 \\ &\equiv \int f_\beta(\epsilon) \epsilon^2 d\epsilon - \left[\int f_\beta(\epsilon) \epsilon d\epsilon \right]^2, \end{aligned} \quad (10.6)$$

donde

$$f_\beta(\epsilon) = \frac{1}{Z(\beta)} g(\epsilon) e^{-\beta \epsilon} \quad (10.7)$$

es, por construcción, la distribución de probabilidad en energía para una dada temperatura. En otras palabras, el producto $f_\beta(\epsilon) d\epsilon$ da la probabilidad de encontrar al sistema con energía en un intervalo $d\epsilon$ alrededor de ϵ (nótese de la ecuación 9.10 que $\int f_\beta(\epsilon) d\epsilon = 1$). Para el gas ideal tridimensional obtenemos, a partir de 9.10 y 9.11,

$$f_\beta(\epsilon) = \frac{\beta}{\Gamma(3N/2)} (\beta \epsilon)^{3N/2-1} e^{-\beta \epsilon}. \quad (10.8)$$

La figura 10.1 muestra esta distribución de probabilidad como función de la variable normalizada $\beta \epsilon / N$ para varios valores de N . Para mantener la normalización de la función graficada para distintos N respecto de la variable en el eje horizontal, hemos reescalado $f_\beta(\epsilon)$ con un factor N en el eje vertical. A medida que N aumenta, la distribución se concentra alrededor de la energía termodinámica

$3NkT/2$ ($\beta\epsilon/N = 3/2$) de modo que, en relación con el valor medio de la energía, sus fluctuaciones son cada vez más pequeñas. Para N progresivamente más grande, el gráfico se acerca al de una delta de Dirac centrada en ese valor. Por otro lado, un gráfico de $f_\beta(\epsilon)$ en función de la energía (sin normalizar por N) nos mostraría curvas de ancho creciente, proporcional a $\sqrt{N}$, con un valor medio que crece como N .

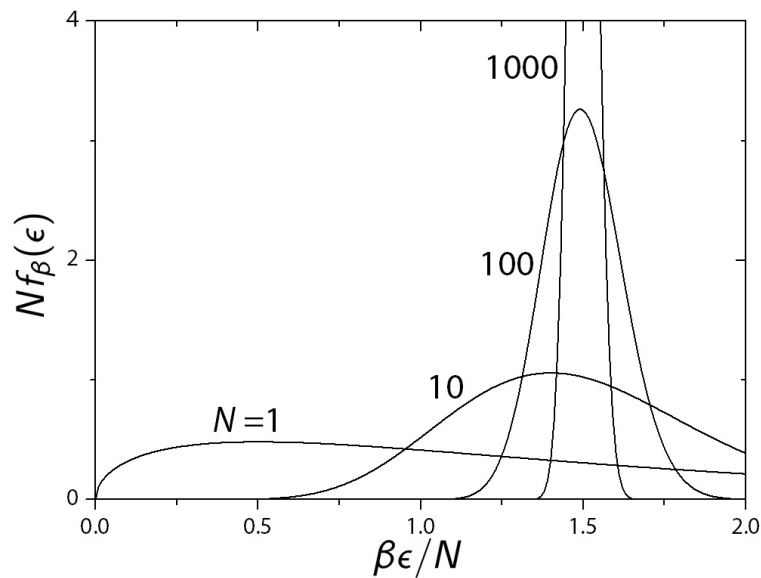


Figura 10.1: Distribución de probabilidad en energía para un gas ideal de N partículas en tres dimensiones, y cuatro valores de N . La distribución está graficada en función de la energía reescalada $\beta\epsilon/N$, y multiplicada por N para respetar la normalización de la distribución respecto de la variable de graficación y facilitar su visualización.

11. Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906)

El 5 de septiembre de 1906, a pocas horas de iniciar su regreso a casa luego de las vacaciones de verano, Ludwig Boltzmann se quitó la vida en el hotel donde se alojaba junto con su esposa y una de sus hijas. El excelente clima, y el ambiente tranquilo y pintoresco de la pequeña localidad adriática de Duino –hoy en Italia, no lejos del Centro Internacional de Física Teórica de Trieste; en aquel entonces parte del Imperio Austríaco– no lograron revertir el estado de depresión en que el famoso profesor de la Universidad de Viena se encontraba sumido desde hacía meses. Se había quedado prácticamente ciego y sufría ataques de ansiedad con frecuencia creciente, lo cual había forzado su renuncia a la universidad a principios de ese mismo año. Quizás se encontraba en uno de sus recurrentes períodos de revisión, muy crítica, de sus propias contribuciones científicas, y probablemente tenía una propensión genética a la depresión y el suicidio, ya que no fue el único caso en su familia.



Duino, frente al Mar Adriático.

De entre los físicos de gran renombre, Boltzmann fue uno de los primeros que tuvo una vida profesional muy parecida a la de la mayoría de los científicos de hoy en día. Por un lado, alternaba su trabajo de investigación con la docencia universitaria y la gestión académica. Dio clases de física, matemática y “filosofía natural” en Viena y Graz, las dos universidades más importantes de Austria. En Graz, fue decano de su facultad y, más adelante, rector de la universidad. Durante varios años, actuó como consejero del Imperio Austríaco en el área científico-académica.



Boltzmann, Doctor Honoris Causa de Oxford.

En la segunda mitad del siglo XIX, Europa gozaba de un inusual período de paz –la calma que precede a la tormenta– y las redes ferroviarias se desarrollaban a pasos acelerados, lo que permitía por primera vez una movilidad difícil de imaginar unas décadas antes. Como muchos de sus colegas, Boltzmann aprovechó estas circunstancias para participar asiduamente de reuniones científicas, congresos y conferencias, y para realizar visitas de trabajo a otros centros académicos –en particular a Berlín, donde se encontraba con Kirchhoff y Helmholtz. Seguramente, durante esos viajes matizaba el trabajo con actividades relacionadas con su afición por la naturaleza, la música y la literatura.

A pesar de que muchas de sus contribuciones a la física fueron duramente criticadas por sus contemporáneos, Boltzmann gozaba de un robusto prestigio en toda Europa. Entre otras varias distinciones, fue elegido miembro de la Real Academia de Ciencias sueca, de la Real Sociedad de Londres, y recibió un doctorado honorario de la Universidad de Oxford. También formó parte de la Academia Imperial de Ciencias de su país y fue cofundador de la Sociedad Matemática de Austria.



Boltzmann dando clase
en California.

En 1905, Boltzmann viajó por tercera vez a los Estados Unidos, invitado por la Universidad de California en Berkeley a dictar, durante una escuela de verano, su ya famoso curso de teoría cinética de los gases. Al regreso, escribió para sus amistades un vivaz relato, “Viaje de un profesor alemán a Eldorado”, con mucho humor y agudas observaciones sobre un mundo tan diferente del propio:[†] la Nueva York de los primeros rascacielos; el traqueteado viaje de cuatro días en tren hasta San Francisco; sus intentos de comunicarse en inglés; el efecto de los menús universitarios sobre su “fastidioso estómago vienés”; las dificultades para conseguir bebidas alcohólicas; la inmensidad de recursos en los centros académicos de Berkeley y Stanford. Este viaje fue quizás el último período realmente placentero de la vida de Boltzmann. Algo más de un año después, ya había muerto e, irónicamente, gran parte de la suntuosa San Francisco que había

conocido el año anterior era una pila de escombros, luego del terremoto e incendio de abril de 1906.

Boltzmann fue un promotor de la inclusión de las mujeres en el ambiente universitario, en una época en que no estaba previsto que el género femenino accediera a la educación superior, y mucho menos en el área científica. Animó a su futura esposa, Henriette von Aigentler, a asistir como oyente a los cursos de matemática –con lo cual logró que al semestre siguiente se prohibiera el ingreso de mujeres a las aulas– y, cuando años después esta regla se flexibilizaron, fue profesor y mentor de Lise Meitner (1878-1968), segunda mujer en obtener un doctorado en Física (probablemente en todo el mundo) y luego codescubridora de la fisión nuclear.* Entre otros, es gracias a sus estudiantes Lise Meitner y Paul Ehrenfest (1880-1933) que sabemos que Boltzmann era un excelente docente, famoso por el entusiasmo, amenidad y claridad con que transmitía conceptos muchas veces abstrusos y de tratamiento matemático complejo.



Boltzmann y familia en 1886.

El vienés Erwin Schrödinger (1887-1961) –quien, siendo estudiante secundario, seguramente había escuchado alguna de las conferencias públicas de Boltzmann sobre filosofía de la ciencia– recordaba su frustración al enterarse de que el profesor había muerto justo antes de que él comenzara sus estudios de física en la universidad.

En la década de 1920 –años antes de tener que emigrar de Alemania huyendo del nazismo– Lise

[†]De drive.google.com/file/d/1PUT3VaR9z-O6MEoXugyYxOTX5wNRBaLf/ puede descargarse una versión en castellano.

*Véase también J. Luzuriaga, “La fugitiva, el dictador y la bomba”, en www.pagina12.com.ar/268572-la-fugitiva-el-dictador-y-la-bomba. Javier Luzuriaga es egresado del Instituto Balseiro, y tuvo como profesor a Enrique Gaviola (ver más abajo).

Meitner investigaba en el Instituto Kaiser Wilhelm de Berlín, y enseñaba en la cercana Universidad Friedrich Wilhelm. En su curso sobre “Ionización y Radiación Corpuscular” de 1925 tuvo como estudiante a Enrique Gaviola (1900-1989), uno de los fundadores de la Física argentina, quien se encontraba en Alemania desde 1922. Más adelante, Meitner formó parte, junto con Albert Einstein (1879-1955) y otros, del jurado que evaluó la tesis de grado del mendocino.[†]



Lise Meitner y Enrique Gaviola.

Luego de unos años en Estados Unidos, Gaviola volvió a la Argentina en 1931. Sus principales contribuciones científicas se desarrollaron en Córdoba, donde también colaboró con la puesta en marcha del observatorio astronómico de Bosque Alegre. Por otro lado, fue el autor original de la idea de crear una institución dedicada a la enseñanza de la Física en Bariloche, con un perfil muy similar al de nuestro actual instituto. Poco después del fallecimiento de José Antonio Balseiro (1919-1962), Gaviola se trasladó a Ba-

riiloche para reforzar el plantel docente del entonces Instituto de Física, y aquí pasó los últimos años de su carrera profesional, hasta principios de los '80. Durante ese período tuvo como estudiantes a varios de los que luego fueron profesores de quienes hoy enseñamos en el Instituto Balseiro. Es así que, pasando por Meitner y Gaviola, Boltzmann es uno de nuestros “ancestros académicos” más directos. ¿Lo sienten en sus genes?

[†]Las libretas universitarias de Gaviola en Alemania, con las firmas de Meitner y Einstein entre varias otras “celebridades”, se preservan en el archivo histórico del Instituto Balseiro (véase guillermoabramson.blogspot.com/2018/12/gaviola-en-alemania.html).

12. Equilibrio termodinámico con intercambio de partículas

Como veremos en unas pocas lecciones más, considerar el equilibrio termodinámico entre sistemas que intercambian partículas es un paso clave en la descripción estadística de una clase de fenómenos de origen puramente cuántico. Estos abarcan desde la materia en condiciones extremas (temperaturas muy bajas, densidades muy altas) hasta la representación del campo electromagnético en términos de cuasipartículas (fotones).

El tratamiento estadístico del intercambio de partículas es una extensión directa del que desarrollamos en la lección 6 para el contacto térmico, es decir, para el intercambio de energía. Consideramos un sistema aislado del ambiente, con número de partículas N_0 y energía E_0 , formado por dos subsistemas 1 y 2, en principio aislados entre sí, cada uno de ellos caracterizado por su número de microestados, $\Omega_i(N_i, E_i)$ ($i = 1, 2$), que ahora depende tanto de la energía como del número de partículas. Naturalmente, $N_0 = N_1 + N_2$ y $E_0 = E_1 + E_2$, y el número de microestados del sistema conjunto está dado por el producto $\Omega(N_1, N_2, E_1, E_2) = \Omega_1(N_1, E_1)\Omega_2(N_2, E_2)$.

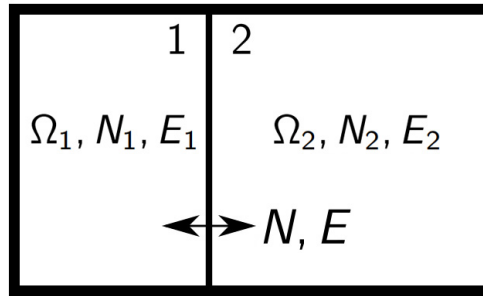


Figura 12.1: Un sistema formado por dos subsistemas estadísticamente independientes, que intercambian partículas y energía.

Para definir la condición de equilibrio termodinámico, extendemos *mutatis mutandis* el postulado de maximización de la entropía de Shannon, requiriendo que el número de estados del sistema conjunto sea, simultáneamente, un máximo respecto de N_1 y E_1 (o, equivalentemente, de N_2 y E_2). La maximización respecto de la energía implica realizar exactamente el mismo cálculo que llevó de la ecuación 6.1 a la 6.3. Como hemos visto, con la identificación de cantidades estadísticas y termodinámicas, la ecuación 6.3 equivale a la igualdad de las temperaturas para ambos subsistemas. Por lo tanto, en el equilibrio termodinámico con intercambio de partículas seguirá valiendo la condición $T_1 = T_2$.

No es difícil imaginar que, de la maximización respecto del número de partículas, obtendremos la condición

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \Omega_1(N_1, E_1) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \Omega_2(N_2, E_2), \quad (12.1)$$

completamente análoga a 6.2. En otras palabras, en equilibrio termodinámico, la cantidad

$$-\beta_i \mu_i = \frac{\partial}{\partial N_i} \ln \Omega_i(N_i, E_i) \quad (i = 1, 2) \quad (12.2)$$

debe ser idéntica en ambos sistemas. Admitiendo la identificación con las variable termodinámicas, aquí ya hemos introducido la notación usual para el **potencial químico** (ecuación 6.6),

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E}. \quad (12.3)$$

La maximización de la entropía queda entonces asegurada por la igualdad simultánea de la temperatura y el potencial químico de los dos subsistemas, $T_1 = T_2$ y $\mu_1 = \mu_2$.

Tal como discutimos en la lección 6, para que el equilibrio termodinámico puede efectivamente alcanzarse, es necesario que existan mecanismos que permitan el intercambio de energía y de partículas entre los subsistemas 1 y 2. Estos mecanismos, sin embargo, deben ser suficientemente “débiles” como para que sea válida la factorización del número de microestados del sistema conjunto en los de los dos subsistemas.

Como primera aplicación de estas nociones, consideremos dos recipientes a diferentes alturas sobre la superficie terrestre, llenos de gas –que supondremos ideal y formado por partículas idénticas– y conectados por un tubo que permite el paso del gas de un recipiente a otro (figura 12.2, izquierda). El tubo es tan delgado que su volumen puede despreciarse frente al de los recipientes. Para plantear la condición de equilibrio de este sistema es necesario que primero calculemos la entropía S_i del gas en cada recipiente, que va a estar dada por una expresión muy parecida, pero no exactamente igual, a 4.6.

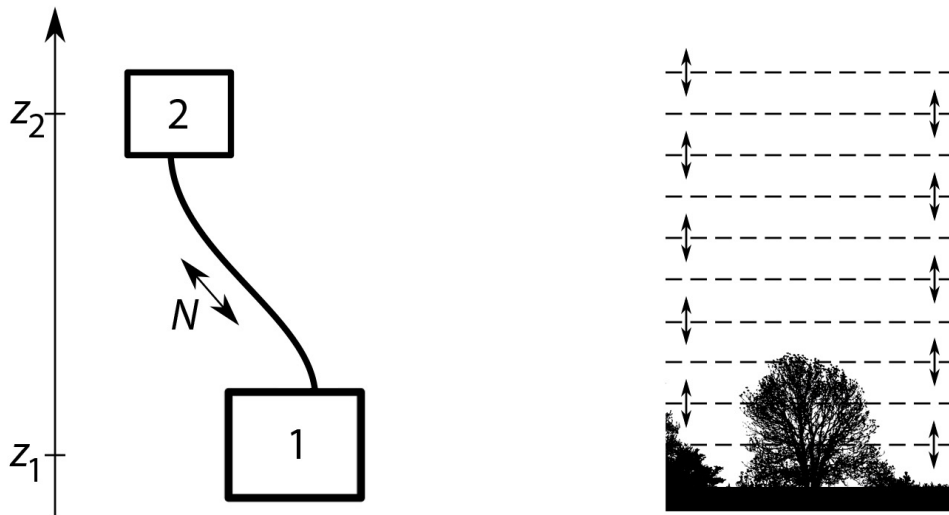


Figura 12.2: Izquierda: Dos recipientes a diferentes alturas conectados por un tubo muy delgado que permite el paso del gas que contienen. Derecha: La atmósfera terrestre como “continuo de recipientes” que intercambian aire.

La diferencia reside en la definición de la energía. En efecto, la energía total de la partícula n -ésima está dada por la suma de sus energías cinética y potencial, $\epsilon_n = |\vec{p}_n|^2/2m + mgz_n$, donde $\vec{p}_n$ es el

impulso de la partícula en cuestión, m es la masa de las partículas, g es la aceleración de la gravedad, y z_n es la altura a la que se encuentra la partícula. Para simplificar el cálculo supondremos que el tamaño de los recipientes es mucho menor que la diferencia entre las alturas z_1 y z_2 , de modo que todas las partículas de un dado recipiente pueden considerarse a la misma altura. La observación clave para calcular la entropía del gas en cada recipiente es que solo la energía cinética contribuye al número de microestados del sistema. Como estamos suponiendo que todas las partículas en el recipiente i se encuentran a la misma altura, el término de energía potencial juega solamente el papel de un corrimiento en el “cero de energías”, diferente para cada recipiente, pero que no modifica el número de microestados accesibles. En la ecuación 4.6, por lo tanto, la energía total E (que en la lección 4 coincidía con la energía cinética) debe reemplazarse por la energía cinética en el respectivo recipiente, $E_i - N_i mg z_i$. Es decir,

$$S_i(N_i, V_i, E_i) = N_i k \ln \left[\frac{V_i}{N_i} \left(\frac{4\pi m}{h^2} \frac{E_i - N_i mg z_i}{3N_i} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N_i k, \quad (12.4)$$

para $i = 1, 2$.

A partir de esta expresión para la entropía, calculamos

$$\frac{1}{T_i} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{N_i, V_i} = \frac{3}{2} \frac{N_i k}{E_i - N_i mg z_i}, \quad (12.5)$$

que muestra que la temperatura de cada recipiente es proporcional a la energía cinética de las partículas que contiene. Mientras tanto, el potencial químico es

$$\mu_i = -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{V_i, E_i} = mg z_i - k T_i \ln \left[\frac{V_i}{N_i} \left(\frac{4\pi m}{h^2} \frac{E_i - N_i mg z_i}{3N_i} \right)^{3/2} \right] \quad (12.6)$$

(compárese con la ecuación 9.8). Planteamos ahora las condiciones de equilibrio $T_1 = T_2$ y $\mu_1 = \mu_2$ que, junto con $N_1 + N_2 = N_0$ y $E_1 + E_2 = E_0$, nos permiten hallar los valores de N_1 , N_2 , E_1 y E_2 que maximizan la entropía del sistema conjunto para valores dados de N_0 y E_0 . Este problema algebraico puede resolverse explícitamente, y lo dejamos como ejercicio para la merienda. Nos interesa notar, sin embargo, que a partir de las ecuaciones 12.5 y 12.6, y de la condición de equilibrio $\mu_1 = \mu_2$, se obtiene la relación

$$mg z_1 - k T \ln \left[\frac{1}{n_1} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] = mg z_2 - k T \ln \left[\frac{1}{n_2} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right], \quad (12.7)$$

donde $n_i = N_i/V_i$ es la densidad de partículas en cada recipiente, y $T = T_1 = T_2$ es la temperatura de equilibrio del sistema. Tomando la exponencial de ambos miembros de esta ecuación, despejamos el cociente entre las dos densidades:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[-\frac{mg}{kT} (z_1 - z_2) \right]. \quad (12.8)$$

Este resultado muestra que la densidad siempre es menor en el recipiente que está más arriba, cuya energía potencial es mayor, y que la diferencia entre las densidades se acentúa a medida que la temperatura disminuye y/o cuanto mayor es la masa de las partículas.

A partir de aquí, no es difícil caer en la tentación de describir una gran masa de gas, ocupando un dominio extendido sobre la superficie terrestre –por ejemplo, la atmósfera– como un “continuo de recipientes”, cada uno de los cuales intercambia partículas con sus vecinos de arriba y de abajo (figura 12.2, derecha). No vamos a hacer el cálculo explícito pero, no inesperadamente, el resultado de plantear el equilibrio termodinámico en este sistema implica que la densidad decrece con la altura como

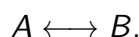
$$n(z) = n(0)e^{-mgz/kT}. \quad (12.9)$$

Debido a una multitud de factores evidentes para quienes vivimos inmersos en ella, la atmósfera de la Tierra dista bastante de estar en equilibrio termodinámico, pero este resultado da una razonable descripción de la dependencia de la densidad con la altura, sobre distancias relativamente pequeñas (cientos de metros, no demasiado cerca de la superficie) y cuando el aire está *grosso modo* en reposo.

13. Equilibrio termodinámico en un modelo de reacción química

Como su nombre lo indica, el potencial químico fue introducido en la descripción termodinámica en relación con los sistemas donde ocurren reacciones químicas. Bajo condiciones apropiadas, en muchos de estos sistemas se alcanza un estado estacionario asociado al balance entre los procesos que producen y consumen diferentes reactivos, además del equilibrio puramente asociado a las variables termodinámicas. La formulación termodinámica de sistemas con intercambio de partículas permite describir el balance químico como un estado de tipo termodinámico, que aquí analizaremos con las mismas herramientas que utilizamos en la lección anterior.

Limitándonos a un modelo muy sencillo, consideremos dos gases que comparten el mismo volumen V , formados respectivamente por moléculas de dos especies químicas A y B que sufren la reacción reversible



Supondremos que las moléculas de cada especie tienen masa m_q y energía interna ε_q ($q = A, B$), y que ambas especies son gases ideales. Como la reacción transforma una molécula A en una B , o viceversa, el número total de moléculas $N = N_A + N_B$ es una constante, fijada como parámetro del sistema.

A primera vista, este modelo de reacción química puede parecer muy alejado de la realidad. Debe entenderse, sin embargo, que no representa otra cosa que la transformación reversible de una sustancia en otra, con la intervención de uno o más reactivos adicionales que no incluimos en la descripción. Esta simplificación se justifica si los reactivos adicionales están disponibles en grandes cantidades, como para que su intervención en la reacción no implique un cambio significativo de su densidad. Por otro lado, la participación de otros reactivos es necesaria para aportar la diferencia de masas entre A y B . Las diferentes energías internas describen, por ejemplo, configuraciones moleculares distintas para cada especie o, en general, distintos estados cuánticos para las partículas que forman cada tipo de molécula.

Si bien este sistema es de naturaleza física muy diferente al de los recipientes conectados que consideramos en la lección anterior, ambos son virtualmente equivalentes desde el punto de vista de nuestra formulación estadística. En efecto, basta con asociar cada especie química con las partículas en cada uno de los recipientes. La conversión de una partícula de una especie en otra equivale al paso entre recipientes. La energía interna del sistema químico juega el mismo papel que la energía potencial asociada a la altura de cada recipiente. Las únicas diferencias residen en que, en el sistema químico, todas las partículas acceden al mismo volumen y sus masas son diferentes según la especie.

Por extensión directa de la ecuación 12.4, podemos escribir la entropía de cada especie como

$$S_q(N_q, V, E_q) = N_q k \ln \left[\frac{V}{N_q} \left(\frac{4\pi m_q E_q - N_q \varepsilon_q}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} N_q k. \quad (13.1)$$

Derivando respecto de la energía y del número de partículas, de aquí resulta

$$\frac{1}{2}kT_q = \frac{E_q - N_q\epsilon_q}{3N_q} \quad (13.2)$$

y

$$\mu_q = \epsilon_q - kT_q \ln \left[\frac{V}{N_q} \left(\frac{2\pi m_q kT_q}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (13.3)$$

exactamente como en 12.5 y 12.6.

La igualdad de temperaturas y potenciales químicos, $T_A = T_B$ y $\mu_A = \mu_B$ se cumple si

$$\frac{n_A}{n_B} = \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{kT} \right), \quad (13.4)$$

donde $n_q = N_q/V$ es la densidad de cada especie. Teniendo en cuenta que la densidad total es $n = n_A + n_B$, podemos deducir la densidad de cada especie en función de los parámetros del problema. Así como en el caso de los dos recipientes conectados vimos que el equilibrio termodinámico está caracterizado por una “preferencia” de las partículas a ocupar el recipiente más bajo –es decir, con menor energía potencial– la ecuación 13.4 muestra que, si $m_A = m_B$, la especie de menor energía interna es la más abundante. Ahora, sin embargo, tenemos un ingrediente adicional: si no hay diferencia entre las energías internas, es más abundante la especie formada por moléculas de mayor masa. ¿A qué se debe esta prevalencia, en el equilibrio termodinámico, de las partículas más pesadas? He aquí una buena pregunta para consultar con la almohada...

14. *Ensemble gran canónico*

En las lecciones 6 y 7, la descripción estadística de sistemas en contacto térmico –es decir, sistemas en los que se admite el intercambio de energía– nos permitió introducir el concepto de baño térmico, tomando el límite en que uno de los sistemas concentra prácticamente toda la energía del conjunto. El sistema más “pequeño” accede a estados de diferente energía, cuyo valor medio en equilibrio termodinámico está fijado por la temperatura del más “grande”. Este límite hace posible calcular la probabilidad con que el sistema en contacto con el baño térmico accede a cada uno de sus microestados, y esa probabilidad –que sólo depende de la energía del microestado y de la temperatura del baño– define el *ensemble* canónico. Recordemos que el mismo resultado se obtiene maximizando la entropía de Shannon fijando la normalización de la probabilidad y la energía media del sistema, como vimos en la lección 2.

En base al análisis presentado en la lección 12, no es difícil imaginarse que podemos realizar una construcción análoga respecto del intercambio de partículas. Específicamente, consideramos dos sistemas que intercambian tanto energía como partículas, donde uno de ellos –al que vamos a llamar **baño térmico y de partículas** o, simplemente, “el baño”– concentra casi toda la energía y casi todas las partículas del conjunto. En completa analogía con la ecuación 7.1, el sistema “pequeño” accederá a un microestado ω con energía ϵ_ω y número de partículas n_ω con probabilidad

$$p_\omega(\epsilon_\omega, n_\omega) = \frac{\Omega_b(E_0 - \epsilon_\omega, N_0 - n_\omega)}{\Omega_0(E_0, N_0)}, \quad (14.1)$$

donde los subíndices b y 0 se refieren al baño y al sistema conjunto, respectivamente. En el límite en que $E_0 \gg \epsilon_\omega$ y $N_0 \gg n_\omega$, encontramos, en analogía con 7.3,[†]

$$p_\omega(\epsilon_\omega, n_\omega) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\epsilon_\omega - \mu n_\omega)}, \quad (14.2)$$

donde

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E_b} \ln \Omega_b \equiv \frac{1}{kT}, \quad \beta\mu = -\frac{\partial}{\partial N_b} \ln \Omega_b \equiv \frac{\mu}{kT}. \quad (14.3)$$

Asociando el producto $k \ln \Omega_b$ con la entropía termodinámica del baño, T y μ son su temperatura y su potencial químico, respectivamente. La probabilidad de que el sistema en contacto con el baño térmico y de partículas acceda a un microestado con energía y número de partículas dados queda entonces fijada por la temperatura y el potencial químico del baño. El *ensemble* construido en base a esta distribución de probabilidad sobre los microestados *con todas las posibles energías y todos los posibles números de partículas*, recibe el nombre de **gran canónico**.

En la ecuación 14.2, el factor $1/\mathcal{Z}$ queda determinado por la normalización de la probabilidad sobre todos los microestados:

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{\omega} e^{-\beta(\epsilon_\omega - \mu n_\omega)}. \quad (14.4)$$

[†]Se sugiere fuertemente a l@s lector@s que realicen este cálculo en forma explícita, que también servirá como repaso del de la lección 7.

La cantidad $\mathcal{Z}$ –que, como es fácil de prever, jugará un papel similar al de la función de partición– se llama **función de partición gran canónica** o también **gran función de partición**. La ecuación 14.4 deja en claro que es natural considerar a la gran función de partición como función de la temperatura y el potencial químico del baño.

En la práctica, suele resultar conveniente operar con la gran función de partición como función de β y una nueva variable $z = \exp(\beta\mu)$, reescribiendo 14.4 como

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_{\omega} z^{n_{\omega}} e^{-\beta \epsilon_{\omega}}. \quad (14.5)$$

La cantidad z se llama (dependiendo del contexto en que se la utilice) *fugacidad* o *actividad* del sistema. Además, teniendo en cuenta que a cada número de partículas corresponden diferentes microestados, conviene reescribir 14.5 separando la sumatoria sobre el número de partículas n y sobre los microestados correspondientes a cada n :

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_n e^{\beta \mu n} \sum_{\omega_n} e^{-\beta \epsilon_{\omega_n}} = \sum_n z^n Z_n(\beta). \quad (14.6)$$

La primera sumatoria en esta expresión corre sobre todos los valores que puede adoptar el número de partículas, mientras que la segunda cubre todos los microestados ω_n con un determinado número de partículas n . Notemos que esta segunda sumatoria no es otra cosa que la función de partición canónica calculada sobre los microestados con n partículas, a la que hemos llamado $Z_n(\beta)$ en el último miembro de la ecuación.

Al igual que en el *ensemble* canónico calculábamos la energía media E del sistema en contacto con el baño térmico (ecuación 7.6), ahora calculamos tanto la energía media como el número medio de partículas, al que llamaremos N por asociación con la variable termodinámica. Tal como en 7.7, tanto E como N se expresan sencillamente en términos de la gran función de partición:

$$E = \sum_{\omega} \epsilon_{\omega} p_{\omega}(\epsilon_{\omega}, n_{\omega}) = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_z, \quad N = \sum_{\omega} n_{\omega} p_{\omega}(\epsilon_{\omega}, n_{\omega}) = z \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right)_{\beta}. \quad (14.7)$$

A partir de las probabilidades $p_{\omega}(\epsilon_{\omega}, n_{\omega})$, podemos calcular la entropía como $S = -k \sum_{\omega} p_{\omega} \ln p_{\omega}$, y mostrar que vale la relación

$$E - TS - \mu N = -kT \ln \mathcal{Z} \quad (14.8)$$

(compárese con 7.9). La cantidad $\Theta(T, \mu, V) = -kT \ln \mathcal{Z}$ suele llamarse **potencial gran canónico**, o **potencial de Landau**, y es el punto de partida para obtener las cantidades termodinámicas

$$S = - \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T} \right)_{\mu, V}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Theta}{\partial V} \right)_{T, \mu}. \quad (14.9)$$

Respecto de la formulación gran canónica, Θ cumple el mismo papel que la energía libre de Helmholtz F en el *ensemble* canónico. Realizada la identificación con las cantidades termodinámicas, notamos que $\Theta = F - G = -PV$, donde $G = \mu N$ es la energía libre de Gibbs.



L. D. Landau

Como primera aplicación, utilicemos estas relaciones en el caso del gas ideal tridimensional. Como vimos en la lección 9, ecuación 9.5, la función de partición correspondiente a n partículas es

$$Z_n(\beta) = \frac{V^n}{n!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3n/2}. \quad (14.10)$$

Reemplazando en 14.6, y suponiendo que el gas en contacto con el baño puede acceder a micro-estados con número de partículas entre $n = 0$ e infinito, la gran función de partición está dada por

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n Z_n(\beta) = \exp \left[zV \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right]. \quad (14.11)$$

Para el potencial gran canónico $\Theta = -kT \ln \mathcal{Z}$ encontramos

$$\Theta(T, \mu, V) = -kT e^{\mu/kT} V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (14.12)$$

De acuerdo a 14.9, el número medio de partículas en función de la temperatura y el potencial químico resulta ser

$$N = e^{\mu/kT} V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (14.13)$$

Esta relación entre N , V , μ y T coincide exactamente con la que obtuvimos en la formulación canónica al calcular el potencial químico, ecuación 9.8. Del mismo modo, también a partir de 14.9, obtenemos

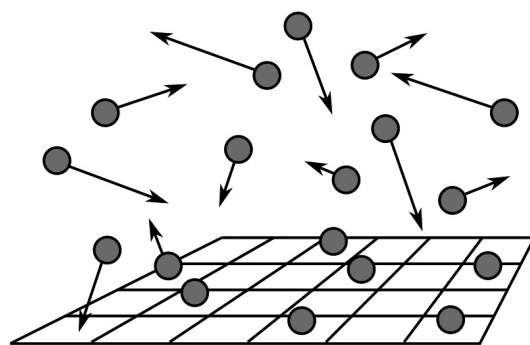
$$P = kT e^{\mu/kT} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} = kT \frac{N}{V}, \quad (14.14)$$

es decir, la ecuación de estado del gas ideal –ya no muy sorprendentemente. Estas coincidencias ilustran el hecho de que, a nivel de la descripción termodinámica, el *ensemble* gran canónico participa de la equivalencia de *ensembles* que ya hemos señalado con anterioridad. En general, la equivalencia del *ensemble* gran canónico con el microcanónico y el canónico está basada en los mismos argumentos expuestos de la lección 10, aplicados ahora tanto a las fluctuaciones de la energía como a las del número de partículas.

15. Adsorción

La **adsorción** es un proceso en el cual una partícula en movimiento se deposita sobre una superficie sólida y establece temporariamente un enlace con el material, hasta que eventualmente el enlace se rompe y la partícula es **desorbida**. Sin entrar en detalles sobre las interacciones atómicas involucradas en este proceso, la adsorción de una partícula queda caracterizada por la **energía de adsorción**, una cantidad negativa que mide el salto energético mínimo entre el estado adsorbido y cualquiera de los estados libres. En otras palabras, si $-\epsilon_A$ es la energía de adsorción, $\epsilon_A > 0$ es la mínima energía que debe entregarse a la partícula adsorbida para desorberla. En órdenes de magnitud, los valores característicos para ϵ_A se encuentran entre 0,1 y 1 eV ($\approx 1,6 \times 10^{-19}$ J), es decir, típicamente por debajo de la de los enlaces químicos. Esta comparación indica que los procesos de adsorción están asociados con interacciones físicas relativamente débiles, sin que medien reacciones químicas propiamente dichas. En el medio ambiente terrestre, la adsorción y desorción del aire sobre las superficies expuestas es un mecanismo dominante de interacción con la atmósfera. En el laboratorio, los experimentos de adsorción sobre un material convenientemente preparado e inmerso en una atmósfera controlada, son una poderosa herramienta para caracterizar las propiedades físicas de los átomos que forman la superficie del material, cuyo comportamiento suele ser muy diferente del de los que se encuentran en el interior. El grupo de Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche se especializa en este tipo de experimentos.

En un típico experimento de adsorción, se prepara una superficie con estructura cristalina –por ejemplo, la cara cuidadosamente pulida de una muestra de material metálico– y se la sumerge en una atmósfera de composición, temperatura, presión y densidad controladas. La estructura periódica de la superficie cristalina determina que la adsorción de las partículas de la atmósfera no puede ocurrir en cualquier punto de la superficie, sino que hay un arreglo ordenado de “casilleros” donde es posible establecer el enlace. El **cubrimiento** de la superficie es la fracción de estos sitios que están ocupados por partículas adsorbidas. En equilibrio termodinámico, el balance entre los procesos cinéticos de adsorción y desorción implica que, salvo por fluctuaciones aleatorias relativamente pequeñas, el cubrimiento alcanza un valor estacionario.



Vamos a estudiar el equilibrio termodinámico en un experimento de adsorción considerándolo como un proceso de contacto térmico y de intercambio de partículas entre la superficie material y la atmósfera. Suponemos que la atmósfera puede ser considerada como un baño que fija la temperatura T y el potencial químico μ de la superficie, de modo que podemos utilizar la formulación gran canónica. En cuanto a la superficie, suponemos que hay un total de M sitios idénticos disponibles para la adsorción, y que en cada sitio puede ser adsorbida a lo sumo una partícula. Llamaremos $-\epsilon_A$ a la energía de cada partícula adsorbida.

Para calcular la gran función de partición $\mathcal{Z}(\beta, z)$, utilizamos la ecuación 14.6 que requiere, en primer lugar, calcular la función de partición canónica para n partículas, $Z_n(\beta)$. Dado que la energía de una partícula adsorbida es $-\epsilon_A$, todos los estados en que hay adsorbidas exactamente n partículas tienen la misma energía, $\epsilon_{\omega_n} = -n\epsilon_A$. Además, el número de estados accesibles con n partículas adsorbidas corresponde a todos los modos de repartirlas entre los M sitios disponibles. En consecuencia, la función de partición canónica de n partículas es

$$Z_n(\beta) = \sum_{\omega_n} e^{-\beta\epsilon_{\omega_n}} = \binom{M}{n} e^{n\beta\epsilon_A}. \quad (15.1)$$

Sumando sobre todos los valores posibles del número de partículas adsorbidas, $n = 0, 1, 2, \dots, M$, la gran función de partición resulta ser

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_{n=0}^M z^n Z_n(\beta) = (1 + ze^{\beta\epsilon_A})^M. \quad (15.2)$$

Calculamos ahora el número medio de partículas adsorbidas, utilizando la ecuación 14.7:

$$N = z \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right)_{\beta} = \frac{ze^{\beta\epsilon_A}}{1 + ze^{\beta\epsilon_A}} M. \quad (15.3)$$

Para el cubrimiento de la superficie, $\eta = N/M$, encontramos entonces

$$\eta = \frac{1}{1 + e^{-(\epsilon_A + \mu)/kT}}, \quad (15.4)$$

en términos de la temperatura y el potencial químico de la atmósfera.

Si suponemos que la atmósfera está constituida por un gas ideal de partículas idénticas de masa m , la ecuación 9.8 combinada con la ecuación de estado $PV = NkT$ nos permite vincular el potencial químico con la presión:

$$e^{-\mu/kT} = \frac{kT}{P} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (15.5)$$

Por lo tanto, como función de la presión de la atmósfera, el cubrimiento se escribe

$$\eta = \frac{1}{1 + P_A(T)/P}, \quad (15.6)$$

donde

$$P_A(T) = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_A/kT} (kT)^{5/2} \quad (15.7)$$

es una presión característica, dependiente de la temperatura.

Para un valor fijo de la temperatura de la atmósfera, la expresión del cubrimiento de la superficie como función de la presión, ecuación 15.6, recibe el nombre de **isoterma de Langmuir**. Si bien este resultado proviene de un modelo muy sencillo para el proceso de adsorción de un gas en una superficie sólida, describe muy satisfactoriamente una amplia clase de resultados experimentales y hace posible la evaluación directa de la energía de adsorción ϵ_A .

Para presiones pequeñas, el cubrimiento crece linealmente con la presión:

$$\eta \approx \frac{P}{P_A(T)}. \quad (15.8)$$

Como $P_A(T)$ es una función monótonamente creciente con T , cuanto mayor es la temperatura más lento es el crecimiento de η . Por otro lado, dado que $P_A(T)$ decrece para mayores energías de adsorción, el cubrimiento crece más rápidamente para valores más grandes de ϵ_A . A medida que la presión se acerca al valor $P_A(T)$, η abandona el crecimiento lineal y satura asintóticamente a su nivel máximo, $\eta = 1$. Para presiones suficientemente grandes, la superficie está virtualmente saturada de partículas adsorbidas. La figura 15.1 muestra esquemáticamente el perfil de las isothermas de Langmuir para diferentes temperaturas.

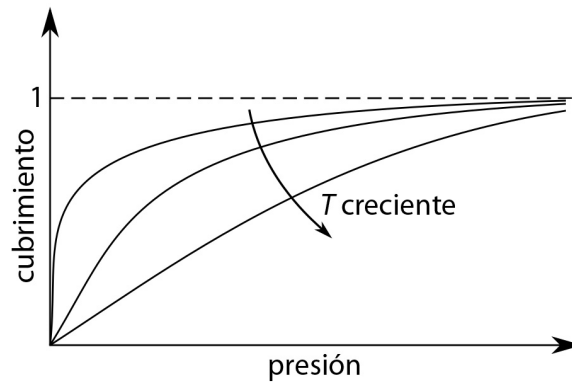


Figura 15.1: Representación esquemática de las isothermas de Langmuir, cubrimiento η vs. presión P , para tres temperaturas diferentes.

Como comentario final, notemos que –de manera análoga a la función de partición canónica de los sistemas de partículas independientes, estudiados en las lecciones 8 y 9– la gran función de partición obtenida en 15.2 se separa en factores idénticos, $\mathcal{Z}_1 = 1 + z \exp(\beta \epsilon_A)$, uno por cada sitio de la superficie adsorbente. La cantidad $\mathcal{Z}_1$ no es otra cosa que la gran función de partición para un sistema de un solo sitio, y consta de dos términos asociados a los dos estados en que puede encontrarse el sitio: ocupado o desocupado. Esta factorización es consecuencia directa de la independencia mutua de los sitios de adsorción, ya que no existe ningún mecanismo de interacción entre ellos.

16. Partículas en un campo de fuerzas

En esta lección introducimos un modo de aplicar el *ensemble* gran canónico que muy pronto nos va a ser de gran utilidad en el tratamiento de las así llamadas **estadísticas cuánticas**. La idea de base consiste en que, en un sistema de tamaño macroscópico, el propio sistema actúa como baño térmico y de partículas para cualquier parte –suficientemente pequeña y convenientemente elegida– del total. Conceptualmente, esta idea no es muy diferente de la de separar un sistema aislado en dos subsistemas, uno mucho más “grande” que el otro. Las ventajas surgen en el aspecto operacional pero, en vez de intentar explicarlas *in abstracto*, es más ilustrativo verlas en funcionamiento.

Consideremos entonces un conjunto de N partículas idénticas no interactuantes que se mueven en un dominio espacial D -dimensional de volumen V bajo la acción de una fuerza externa $\vec{F}(\vec{r})$ dependiente de la posición y derivada de un potencial $U(\vec{r})$, de modo que $\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(\vec{r})$. Nuestro objetivo es determinar cómo se distribuyen las partículas en presencia del campo de fuerzas, suponiendo que se cumplen las condiciones de equilibrio termodinámico. Vamos a escribir la energía de la partícula i como $\epsilon_i = K(\vec{p}_i) + U(\vec{r}_i)$, sin especificar explícitamente la forma de la energía cinética $K(\vec{p}_i)$ (como veremos, no es necesaria para obtener el resultado que buscamos). La única condición es que K dependa solamente del impulso de la partícula, en tanto que la energía potencial depende solo de la posición.

Fijemos ahora la atención en un volumen de tamaño v en el dominio ocupado por el sistema, lo suficientemente pequeño como para que podamos despreciar variaciones de la fuerza externa en su interior. En otras palabras, si $\vec{r}$ es la posición de, por ejemplo, el centro geométrico de v , la energía potencial en su todo interior vale $U(\vec{r})$. Debido al movimiento de las partículas, el pequeño volumen v intercambia dinámicamente tanto energía como partículas con el resto de sistema. Por lo tanto, desde el punto de vista de la Mecánica Estadística, puede tratarse mediante la formulación gran canónica, interpretando a todo el sistema como un baño que fija la temperatura y el potencial químico del conjunto de partículas dentro de v .

Para calcular la gran función de partición a partir de la ecuación 14.6, obtengamos primero la función de partición canónica para una partícula en el volumen v :

$$Z_1(\beta) = \frac{1}{h^D} \int_v d\vec{r}_i \int d\vec{p}_i e^{-\beta[K(\vec{p}_i) + U(\vec{r}_i)]} = v I_K(\beta) e^{-\beta U(\vec{r})}. \quad (16.1)$$

La función $I_K(\beta)$ proviene de la integral de la exponencial de la energía cinética sobre la variable $\vec{p}_i$, y no necesitamos especificarla (el factor $1/h^D$ fue absorbido por esta función). La integral sobre $\vec{r}_i$ se simplificó drásticamente debido a la suposición de que el potencial vale $U(\vec{r})$ en todo el interior de v . Notemos que el resultado para Z_1 depende de la posición $\vec{r}$ donde está ubicado v .

Tal como vimos en la lección 9, considerando que las partículas son indistinguibles, la función de partición canónica de n partículas está dada por $Z_n(\beta) = Z_1(\beta)^n / n!$. La gran función de partición

para el conjunto de partículas en volumen v será entonces

$$\mathcal{Z}_v(\beta, z) = \sum_n z^n Z_n(\beta) = \exp [z v I_K(\beta) e^{-\beta U(\vec{r})}]. \quad (16.2)$$

Por conveniencia en el manejo algebraico, calculamos la sumatoria aproximadamente, extendiéndola sobre n desde 0 hasta infinito. En realidad, n debería variar entre 0 y N , ya que en v no puede haber más partículas que en el sistema total. Sin embargo, la aproximación es buena si N es suficientemente grande (l@s valientes pueden hacer el cálculo sin aproximaciones... y l@s más valientes pueden intentar demostrar, sin hacer el cálculo explícito, que la descripción termodinámica que resulta es la misma en el límite $N \rightarrow \infty$).

A partir del potencial gran canónico

$$\Theta_v = -kT \ln \mathcal{Z}_v = -kT v I_K(\beta) e^{\beta[\mu - U(\vec{r})]}, \quad (16.3)$$

calculamos el número medio de partículas en el volumen v , $N_v = -(\partial \Theta_v / \partial \mu)_{T, v}$, y la correspondiente densidad:

$$n = \frac{N_v}{v} = I_K(\beta) e^{\beta[\mu - U(\vec{r})]}. \quad (16.4)$$

Vista como función de la posición, $n(\vec{r})$ nos da la distribución espacial de partículas esperada en equilibrio termodinámico. Para evaluar explícitamente la densidad, sin embargo, todavía necesitamos saber cuánto vale el potencial químico μ fijado sobre v por el resto del sistema. Este se obtiene inmediatamente imponiendo la condición de que el número total de partículas en el volumen V del sistema debe ser N :

$$N = \int_V n(\vec{r}) d\vec{r} = I_K(\beta) e^{\beta\mu} \int_V e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}. \quad (16.5)$$

Reemplazando en 16.4, encontramos

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{\int_V e^{-\beta U(\vec{r}') } d\vec{r}'} e^{-\beta U(\vec{r})}. \quad (16.6)$$

En esta expresión, la densidad como función de la posición quedó completamente explicitada en términos del número total de partículas, de la temperatura, y del potencial $U(\vec{r})$. Notemos que este resultado es una generalización de los obtenidos en la lección 12, ecuaciones 12.8 y 12.9, donde el potencial era $U(\vec{r}) = mgz$. Por dar otro ejemplo, para un potencial armónico $U(\vec{r}) = \kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|^2$ obtendríamos una densidad con perfil gaussiano, centrado en $\vec{r}_0$. La ecuación 16.6 nos muestra que, en condiciones muy generales, la densidad en equilibrio termodinámico es más grande donde el potencial es más pequeño, y que esa concentración se vuelve más aguda cuanto más baja es la temperatura. Para temperaturas muy grandes, en cambio, la densidad tiende a uniformizarse (ver figura 16.1).

En relación con lo que proponíamos en el primer párrafo de esta lección, desde un punto de vista operativo, resolvimos este problema en dos etapas. Primero, obtuvimos las propiedades termodinámicas de una (pequeña) parte del sistema considerando al resto como un baño térmico y de partículas. Segundo, nos deshicimos de la dependencia en el potencial químico planteando una condición de

autoconsistencia: el número total de partículas debe ser la suma de las contribuciones de cada una de las (pequeñas) partes. A partir de la próxima lección, veremos cómo se aplica este método en el caso de las estadísticas cuánticas –donde, lamentablemente, el cálculo casi nunca es tan directo como el que nos tocó hacer aquí.

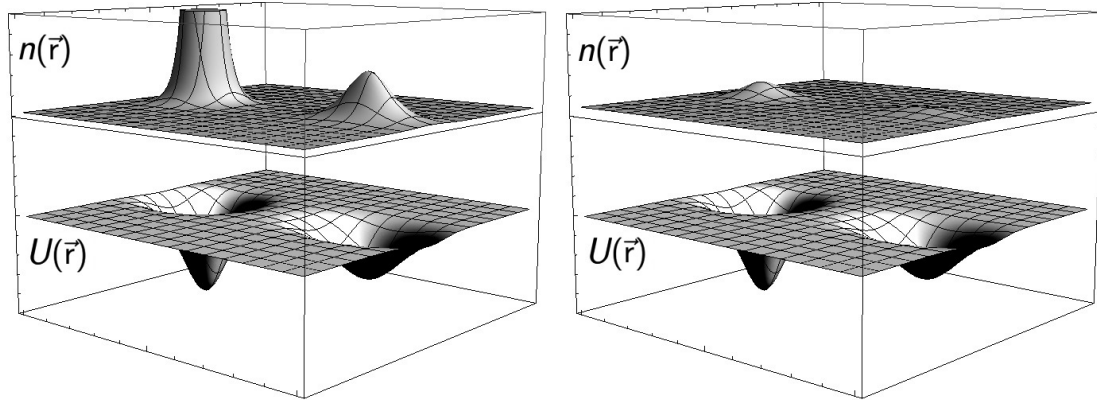


Figura 16.1: Densidad de partículas en equilibrio termodinámico, en presencia de un potencial con dos pozos, en un dominio bidimensional. En ambos paneles, las superficies inferior y superior representan el potencial y la densidad, respectivamente. En el panel de la derecha, la temperatura es cinco veces más alta que en el de la izquierda. En este último, el pico más alto está truncado para facilitar la representación.

17. Estadísticas cuánticas para partículas no interactuantes

En las lecciones 4 y 9, tuvimos en cuenta la indistinguibilidad cuántica de las N partículas que forman un gas ideal mediante la introducción de un factor $1/N!$ en el conteo del número de microestados (formulación microcanónica, ecuación 4.5) y en el cálculo de la función de partición (formulación canónica, ecuación 9.1). Como comentamos oportunamente, esta es la corrección apropiada si suponemos que en el sistema no hay partículas con la misma posición y velocidad, es decir, que no se encuentran en el mismo microestado individual. Esta suposición es perfectamente razonable en las situaciones en que un sistema de partículas débilmente interactuantes se comporta como un gas ideal y, genéricamente, se asocia con el límite de densidad baja y temperatura alta. En efecto, con pocas partículas por unidad de volumen la probabilidad de que dos de ellas coincidan en posición es muy baja. Análogamente, si la temperatura es alta, la distribución de las energías cinéticas individuales es muy ancha, de modo que la coincidencia de impulsos es muy improbable.



Las observaciones experimentales muestran que, al relajar las condiciones de baja densidad y alta temperatura, *aun cuando las interacciones entre las partículas pueden seguir despreciándose*, se ponen de manifiesto nuevos fenómenos de naturaleza cuántica que escapan a la descripción que hemos realizado hasta el momento. Entre ellos, desde el punto de vista de la formulación estadística, el más importante es la propiedad fundamental que distingue las partículas que llamamos **fermiones** de los **bosones**. Los fermiones son partículas con espín semientero ($s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, como los electrones, protones y neutrones) mientras que los bosones tienen espín entero ($s = 0, 1, 2, \dots$, como los fotones y gluones). En un sistema formado por dos o más partículas idénticas, sean fermiones o bosones, el espín determina las propiedades de simetría de la función de onda cuántica que describe al sistema. Estas propiedades, a su vez, influyen en su

comportamiento a nivel estadístico, tal como describiremos a continuación. La relación entre el espín y el comportamiento estadístico, asociada con las simetrías de la función de onda de un sistema de varias partículas, queda demostrada por el **teorema espín-estadística**, un resultado fundamental de la teoría cuántica de campos demostrado por Wolfgang Pauli en 1940.

El microestado colectivo de un sistema de partículas no interactuantes queda especificado por el microestado individual en que se encuentra cada partícula —en un gas, por ejemplo, dado por su posición y su velocidad. Cada uno de estos microestados individuales, a los cuales ya hemos llamado **microestados de una partícula** en la lección 9, puede estar “desocupado” (cuando ninguna partícula tiene las propiedades mecánicas correspondientes a este microestado), u “ocupado” por una o más partículas. El teorema espín-estadística afirma que, *en un sistema formado por partículas idénticas, cada microestado de una partícula puede estar ocupado por a lo sumo una de ellas si se trata de fermiones, o por un número cualquiera si se trata de bosones* (ver figura 17.1). La

imposibilidad de tener dos o más fermiones en cada microestado de una partícula recibe el nombre de **principio de exclusión de Pauli** y, obviamente, no se aplica a los bosones.

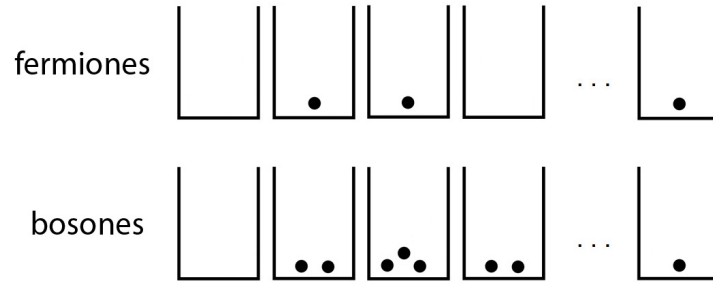


Figura 17.1: En un sistema de partículas idénticas no interactuantes, los microestados de una partícula pueden imaginarse como “cajas” en las cuales se distribuyen las partículas del sistema. Un microestado del sistema conjunto corresponde a una dada distribución de las partículas en las cajas (teniendo en cuenta su indistinguibilidad). En el caso de los fermiones, en cada caja puede haber a lo sumo una partícula, mientras que en el caso de los bosones, el número de partículas por caja puede ser cualquiera.

Para implementar el comportamiento diferente de fermiones y bosones en nuestra descripción estadística, adoptaremos un enfoque análogo al que utilizamos en la lección anterior: vamos a considerar al sistema que deseamos estudiar como un baño térmico y de partículas respecto de una parte “pequeña”, convenientemente elegida, del sistema total. En nuestro caso, este subsistema va a estar dado por el *conjunto de todas las partículas que se encuentran en un dado microestado de una partícula*, microestado al que llamaremos genéricamente ω . El sistema total fijará la temperatura T y el potencial químico μ . El número de partículas en ω –y, por lo tanto, la energía del subsistema– fluctuarán como resultado del contacto con el resto del sistema.

Para el conjunto de partículas en el microestado ω , la gran función de partición está dada por

$$\mathcal{Z}_\omega(\beta, z) = \sum_{n=0}^{N_{\text{máx}}} z^n Z_n(\beta), \quad (17.1)$$

donde $N_{\text{máx}}$ es el número máximo de partículas que pueden acceder a ω . Para fermiones, $N_{\text{máx}} = 1$, mientras que para bosones $N_{\text{máx}}$ es igual al número total de partículas en el sistema. Para sistemas de bosones en el límite termodinámico podremos realizar la suma hasta infinito. La función de partición canónica de n partículas, $Z_n(\beta)$, se calcula inmediatamente, teniendo en cuenta que para un conjunto de n partículas indistinguibles, todas ubicadas en un mismo microestado de una partícula, hay un único estado posible. Si ϵ_ω es la energía del microestado de una partícula, la energía del conjunto de n partículas en ω vale simplemente $n\epsilon_\omega$, y la función de partición canónica de las n partículas tiene un solo término:

$$Z_n(\beta) = e^{-\beta n \epsilon_\omega}. \quad (17.2)$$

Reemplazando en 17.1, obtenemos

$$\mathcal{Z}_\omega(\beta, z) = 1 + z e^{-\beta \epsilon_\omega} \quad (17.3)$$

para fermiones ($N_{\text{máx}} = 1$), y

$$\mathcal{Z}_\omega(\beta, z) = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_\omega}}, \quad (17.4)$$

para bosones (con $N_{\text{máx}} \rightarrow \infty$). Las dos formas de $\mathcal{Z}_\omega(\beta, z)$ pueden escribirse de manera unificada como

$$\mathcal{Z}_\omega(\beta, z) = (1 \pm ze^{-\beta\epsilon_\omega})^{\pm 1}, \quad (17.5)$$

donde *el signo superior corresponde a fermiones y el inferior a bosones* (convención que adoptaremos de aquí en adelante).

Habiendo obtenido la gran función de partición $\mathcal{Z}_\omega(\beta, z)$, calculamos el número medio de partículas en el microestado ω :

$$N_\omega = z \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_\omega}{\partial z} \right)_\beta = \frac{z}{e^{\beta\epsilon_\omega} \pm z} = \frac{1}{e^{(\epsilon_\omega - \mu)/kT} \pm 1}. \quad (17.6)$$

En el contexto de la Mecánica Estadística de fermiones y bosones, el número medio de partículas en un dado microestado ω recibe el nombre de **número de ocupación**. El número de ocupación N_ω para cada tipo de partículas define las llamadas **estadísticas de Fermi-Dirac** para fermiones y de **Bose-Einstein** para bosones (de ahí los nombres de cada tipo). Las funciones $N_\omega(\epsilon_\omega)$ suelen llamarse, en cada caso, **distribuciones de Fermi-Dirac** y **Bose-Einstein**.

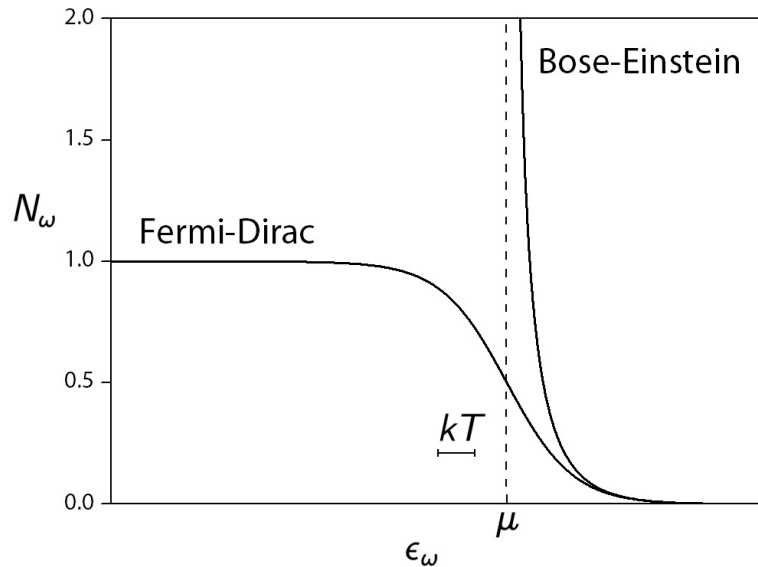


Figura 17.2: Número de ocupación N_ω como función de la energía del microestado de una partícula, ϵ_ω , para las estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein. La línea punteada vertical indica la posición del potencial químico μ . La barra horizontal tiene longitud kT , cantidad que fija la escala de energías.

En la figura 17.2 representamos el número de ocupación N_ω de un microestado de una partícula como función de su energía ϵ_ω , para fermiones y bosones. Vemos que, para la estadística de Fermi-Dirac, N_ω tiene la forma de un escalón redondeado, variando entre uno y cero a medida que la energía crece, de modo que el número de ocupación es siempre mayor para energías menores. Como era de esperarse, debido a que en un microestado puede haber a lo sumo un fermión, el número medio

de partículas en el microestado está siempre limitado al intervalo $(0, 1)$. Cuando ϵ_ω coincide con el potencial químico, tenemos $N_\omega = 1/2$. De hecho, como función de la energía, N_ω es una función simétrica respecto del punto donde la curva cruza el valor $1/2$. El ancho del escalón es proporcional a kT , de modo que se vuelve más abrupto a medida que la temperatura decrece. Para $kT \rightarrow 0$, N_ω tiende a una función discontinua.[†]

Para la estadística de Bose-Einstein, el número de ocupación también es decreciente con la energía. Sin embargo, una diferencia drástica con la estadística de fermiones es que N_ω diverge para $\epsilon_\omega \rightarrow \mu$. Para $\epsilon_\omega < \mu$, el número de ocupación dado por el signo inferior en la ecuación 17.6 es negativo, de modo que N_ω carece de sentido físico. Es un sistema de bosones, por lo tanto, el potencial químico debe ser siempre menor que cualquiera de las energías de los microestados de una partícula —es decir, menor que la energía del microestado con energía mínima.

Notemos que, a pesar de las grandes diferencias en el comportamiento de N_ω para las dos estadísticas, en el límite de altas energías las curvas en la figura 17.2 coinciden. En efecto, en el límite en que $\exp[(\epsilon_\omega - \mu)/kT] \gg 1$, es decir, cuando $\epsilon_\omega - \mu \gg kT$, el número de ocupación dado por 17.6 se reduce a

$$N_\omega = e^{(\mu - \epsilon_\omega)/kT} \quad (17.7)$$

tanto para fermiones como para bosones. En esta situación, que llamamos **límite clásico**, no es posible diferenciar entre bosones y fermiones a partir de la ocupación de los microestados de una partícula. El número de ocupación dado por 17.7 define la así llamada **estadística de Maxwell-Boltzmann**.

Gran parte del resto de este curso estará destinada a utilizar estos resultados para deducir, a partir de la Mecánica Estadística, la Termodinámica de sistemas formados por fermiones o por bosones. Como veremos, las diferencias en la forma funcional del número de ocupación en cada estadística tiene profundas implicaciones en la fenomenología que caracteriza a cada tipo de partículas. Estos fenómenos, de los cuales analizaremos varios casos, forman la base para entender el comportamiento estadístico de una amplia clase de sistemas cuánticos.

[†]Nótese que, en la estadística de Fermi-Dirac, N_ω depende de la energía ϵ_ω exactamente del mismo modo que el cubrimiento η en la ecuación 15.4 depende de la energía de adsorción $-\epsilon_A$. En efecto, los sitios de adsorción del sistema estudiando en la lección 15 admiten a lo sumo una partícula adsorbida, así como los microestados de una partícula pueden estar ocupados por un fermión como máximo.

18. ¿Cómo se aplican las estadísticas cuánticas?

En la ecuación 17.6 de la lección anterior, obtuvimos el número de ocupación de los microestados de una partícula como función de la energía de cada microestado para fermiones y bosones. Este resultado provee una alternativa –diferente de la operación sobre las funciones de partición– para calcular relaciones entre algunas de las variables termodinámicas. La alternativa se basa en la sencilla observación de que el número total de partículas del sistema está dado por la suma de los números de ocupación N_ω de todos los microestados, y de que su energía total es la suma de las energías de las N_ω partículas en cada microestado de energía ϵ_ω . Concretamente,

$$N = \sum_{\omega} N_{\omega}, \quad E = \sum_{\omega} \epsilon_{\omega} N_{\omega}, \quad (18.1)$$

donde las sumas corren sobre todos los microestados de una partícula. En la práctica, las sumas sobre estados se realizan transformándolas en integrales, mediante la densidad de estados de una partícula, $g(\epsilon)$.[†] Introduciendo explícitamente la forma del número de ocupación dada en 17.6, tenemos

$$N = \int \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] \pm 1}, \quad E = \int \frac{\epsilon g(\epsilon) d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] \pm 1}. \quad (18.2)$$

En la práctica, casi siempre es imposible resolver estas integrales. Formalmente, sin embargo, estas dos ecuaciones establecen la relación entre las variables termodinámicas N , E , μ y T , en un sistema de fermiones (signo superior) o bosones (signo inferior) no interactuantes. En una típica situación de laboratorio, el experimentador controla el número de partículas –impidiendo el intercambio de materia con el exterior– y la temperatura del sistema –mediante un baño térmico. En este escenario, las ecuaciones 18.2 permiten obtener el potencial químico y la energía como función de N y T . En las próximas lecciones, nuestro estudio de una variedad de sistemas cuánticos va a estar principalmente enfocado en estas relaciones.

Por otro lado, las variables termodinámicas del sistema de fermiones y bosones puede obtenerse también a partir de la ecuaciones 14.7 y 14.9, calculando la gran función de partición y el potencial gran canónico. Cualquier microestado del sistema conjunto queda definido por el número n_ω de partículas que hay en cada microestado de una partícula. Como las partículas no interactúan, la energía total de ese microestado estará dada por $\epsilon = \sum_{\omega} n_{\omega} \epsilon_{\omega}$. En base a esta separación de la energía total de cada microestado conjunto en términos correspondientes a la energía de cada microestado de una partícula, es inmediato comprobar que la gran función de partición del sistema conjunto se factoriza como

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \prod_{\omega} \mathcal{Z}_{\omega}(\beta, z), \quad (18.3)$$

con $\mathcal{Z}_{\omega}(\beta, z)$ dada por la ecuación 17.5. Análogamente, el potencial gran canónico se separa en términos:

$$\Theta = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \sum_{\omega} \ln \mathcal{Z}_{\omega}. \quad (18.4)$$

[†]En la lección 9, utilizamos las notaciones $g(\epsilon)$ y $g_1(\epsilon)$ para las densidades de estados del sistema y de una partícula, respectivamente. Aquí trabajamos solo con los microestados de una partícula, de modo que simplificamos la notación usando $g(\epsilon)$ para la densidad de estados de una partícula.

Expresando esta sumatoria como una integral, y reemplazando $\mathcal{Z}_\omega$ a partir de 17.5, obtenemos

$$\Theta = \mp kT \int g(\epsilon) \ln [1 \pm e^{(\mu-\epsilon)/kT}] d\epsilon. \quad (18.5)$$

Una aplicación interesante de este resultado consiste en calcular la primera corrección al límite clásico en la ecuación de estado de un gas ideal. Ya mencionamos en la lección pasada que el límite clásico está definido por la desigualdad $\exp[(\mu - \epsilon)/kT] \ll 1$. En 18.5, lo implementamos desarrollando hasta segundo orden el logaritmo en el integrando:

$$\ln [1 \pm e^{(\mu-\epsilon)/kT}] \approx \pm e^{(\mu-\epsilon)/kT} + \frac{1}{2} e^{2(\mu-\epsilon)/kT}. \quad (18.6)$$

Vamos a suponer que la densidad de estados tiene una forma muy general, $g(\epsilon) = V\rho(\epsilon)$, donde V es el volumen del gas y $\rho(\epsilon)$ es una función cualquiera (con las propiedades de integrabilidad necesarias). En estas condiciones, el potencial gran canónico está dado por

$$\Theta \approx -kTV e^{\mu/kT} I_1(T) \pm \frac{kTV}{2} e^{2\mu/kT} I_2(T), \quad (18.7)$$

donde hemos introducido las integrales

$$I_1(T) = \int \rho(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon, \quad I_2(T) = \int \rho(\epsilon) e^{-2\epsilon/kT} d\epsilon, \quad (18.8)$$

que dependen solamente de la temperatura.

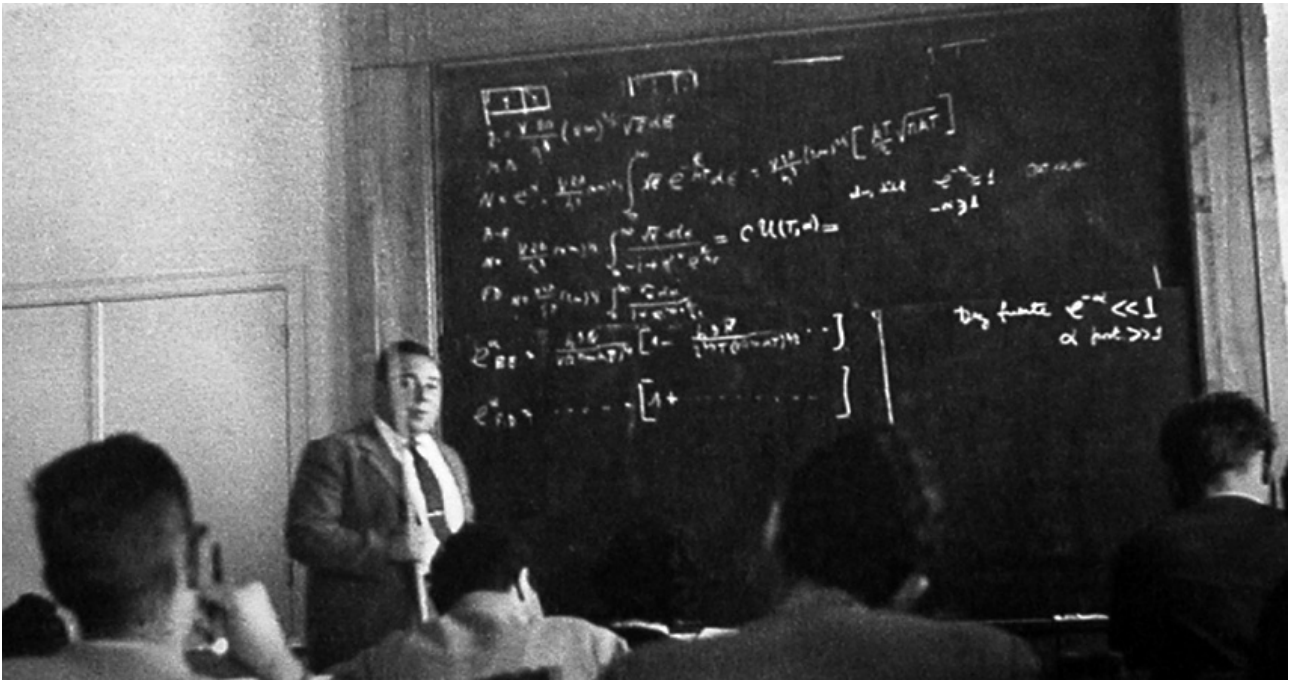
Utilizando las relaciones 14.9, obtenemos el número de partículas y la presión,

$$N \approx V e^{\mu/kT} I_1(T) \mp V e^{2\mu/kT} I_2(T), \quad P \approx kT e^{\mu/kT} I_1(T) \mp \frac{kT}{2} e^{2\mu/kT} I_2(T), \quad (18.9)$$

que pueden combinarse para dar

$$\frac{PV}{kT} \approx N \pm \frac{V}{2} e^{2\mu/kT} I_2(T). \quad (18.10)$$

Este resultado nos muestra que, bajo condiciones muy generales en cuanto a la forma de la densidad de estados $g(\epsilon)$, la primera corrección respecto del límite clásico a la ecuación de estado de un gas de partículas no interactuantes representa un *aumento* de la presión para fermiones y una *disminución* para bosones. En el caso de los fermiones, el aumento de la presión se interpreta en términos del principio de exclusión de Pauli: la imposibilidad de ubicar más de una partícula por microestado implica que el sistema debe ocupar microestados de energía total más alta, lo que redundará en una presión más grande. ¿Y cómo debería interpretarse la disminución de P en un sistema de bosones?



J. A. Balseiro discutiendo la primera corrección al límite clásico de las estadísticas cuánticas con los estudiantes del Instituto de Física ingresados en 1957.

19. Fermiones a temperatura cero

En esta lección veremos que, en el límite de temperatura nula, el cálculo de las propiedades termodinámicas de un sistema de fermiones se simplifica drásticamente. Además, como discutiremos más adelante, este límite provee una buena descripción de una variedad de sistemas reales, de modo que tiene interés analizarlo con detalle.

Para $T = 0$, el número de ocupación N_ω para fermiones, dado en la ecuación 17.6, se transforma en un escalón discontinuo: $N_\omega = 1$ para energías menores que el potencial químico y $N_\omega = 0$ para energías mayores (ver figura 19.1). A temperatura nula, el sistema se encuentra en su estado de menor energía posible pero, debido al principio de exclusión, las partículas no pueden situarse todas en el microestado de energía mínima. Es así que, a partir del microestado de energía mínima, los microestados de energía creciente se “llenan” hasta un límite determinado por el número de partículas que tiene el sistema. Ese límite, donde el número de ocupación pasa de uno a cero coincide, precisamente, con el potencial químico. Dado un sistema con un determinado número de partículas, el potencial químico a temperatura nula se llama **energía de Fermi**. Aquí la denotaremos por ϵ_F . No inesperadamente, la temperatura $T_F = \epsilon_F/k$ recibe el nombre de **temperatura de Fermi**.

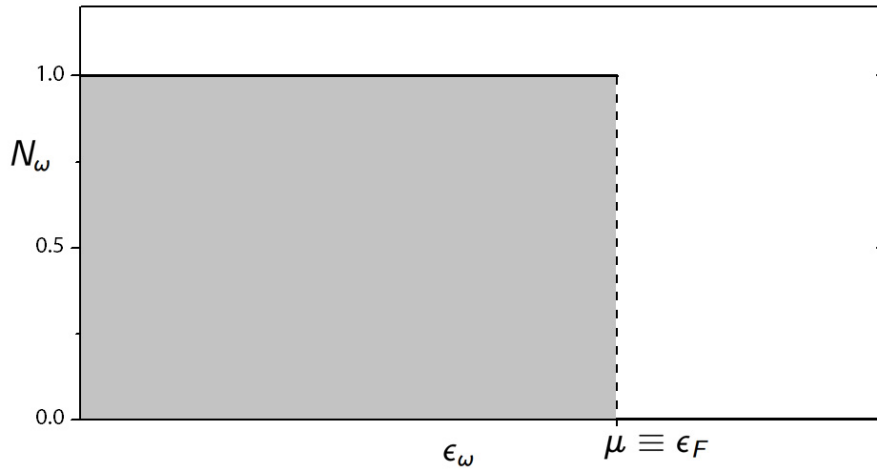


Figura 19.1: Distribución de Fermi-Dirac a temperatura nula. El número de ocupación como función de la energía vale uno hasta el potencial químico (energía de Fermi, ϵ_F), y cero de ahí en más. En otras palabras, los estados con energía $\epsilon_\omega < \epsilon_F$ están ocupados por exactamente un fermión cada uno, mientras que el resto está desocupado. La zona gris representa los estados ocupados. El sistema conjunto se encuentra en su estado de mínima energía.

Para fermiones a temperatura cero, las ecuaciones 18.2 se reducen a

$$N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon, \quad E = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon. \quad (19.1)$$

En estas expresiones hemos supuesto, sin pérdida de generalidad, que la energía mínima de los microestados de una partícula es igual a cero. La energía de Fermi está medida respecto de ese nivel de referencia. Evidentemente, el cálculo explícito de la relación entre N , E , y ϵ_F a partir

de 19.1 requiere fijar la forma de la densidad de estados de una partícula, $g(\epsilon)$. Supondremos entonces que nuestro sistema está formado por N fermiones que se mueven libremente en un volumen tridimensional V –un **gas de Fermi**. Para fijar ideas, supondremos que se trata de electrones (espín $s = 1/2$). Desde el punto de vista de la Mecánica, cada electrón accede a los microestados que ya hemos considerado en las lecciones 4 y 9, de modo que la densidad de estados estará dada *casi* por la misma función utilizada en la ecuación 9.9. Concretamente, en nuestro caso tendremos

$$g(\epsilon) = g_s \frac{4\pi mV}{h^3} \sqrt{2m\epsilon}. \quad (19.2)$$

La única diferencia con la densidad de estados de una partícula de la lección 9 reside en el nuevo factor g_s . Este factor tiene en cuenta la **degeneración de espín**, es decir, el hecho de que por cada combinación de posición e impulso existen $g_s = 2s + 1$ microestados (todos con la misma energía), correspondientes a las distintas proyecciones del espín s de cada partícula. Por lo tanto, el número de microestados que consideramos en la lección 9 se ve multiplicado por ese factor.

Introduciendo la densidad de estados 19.2 en la primera de las ecuaciones 19.1 e integrando, obtenemos inmediatamente la energía de Fermi como función de la densidad $n = N/V$:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{2/3}, \quad (19.3)$$

donde ya hemos reemplazado $g_s = 2$. Vemos que ϵ_F es solo función de la densidad del sistema. Para la energía total del sistema, encontramos

$$E = \frac{8\pi}{5} V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (19.4)$$

En promedio, por lo tanto, la energía por partícula vale $E/N = 3\epsilon_F/5$. Dado que el sistema se encuentra a temperatura cero, la presión está dada por la derivada de E respecto del volumen a N constante, cambiada de signo:

$$P = \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} n^{5/3}. \quad (19.5)$$

Nótese que, al igual que para un gas clásico en tres dimensiones, $PV = 2E/3$ (pero ahora $PV \neq NkT$).

En los cursos de Física del estado sólido, habrá oportunidad de comprobar que el gas de Fermi es un modelo estándar para los electrones de conducción en los materiales conductores, especialmente bueno para metales alcalinos y nobles. En un material conductor, parte de los electrones de sus átomos pueden desplazarse casi libremente por el interior del material –es decir, no están ligados a ningún átomo en particular. Al aplicar un campo eléctrico, estos electrones se mueven preferentemente en sentido opuesto al del campo (ya que su carga es negativa) y, macroscópicamente, producen



una corriente eléctrica. Debido al apantallamiento causado por los iones positivos que forman el material, la interacción mutua de los electrones de conducción es normalmente despreciable. En cambio, la interacción con los propios iones implica que los electrones no se comportan exactamente como partículas libres: su densidad de estados de energía puede diferir mucho de la forma dada en 19.2. Un capítulo importante de la Física del estado sólido consiste, precisamente, en estimar la forma de $g(\epsilon)$ para los electrones de conducción en un material determinado, dadas las propiedades de los átomos que lo constituyen y la estructura microscópica del propio material (véase la figura al final de la lección 9). Por otro lado, fijada la densidad de estados, los resultados calculados para $T = 0$ dan una descripción aceptable del comportamiento de los electrones de conducción en una amplia clase de materiales. En efecto, la energía de Fermi de un metal conductor es del orden de unos pocos electronvoltios, lo que corresponde a una temperatura de Fermi $T_F \sim 10^4$ a 10^5 K. En situaciones típicas ($T \ll T_F$), por lo tanto, el ancho del escalón en la distribución de Fermi-Dirac es mucho menor que el potencial químico. Como consecuencia, la aproximación de tomar $T = 0$ —es decir, un escalón discontinuo en ϵ_F — es aceptablemente buena en muchas aplicaciones.

20. Paramagnetismo de Pauli

Consideremos, como en la lección anterior, un gas de fermiones de espín $s = 1/2$, no interactuantes, a temperatura cero. En esta lección vamos a estudiar la respuesta de este sistema a la aplicación de un campo magnético externo. El campo magnético *rompe la degeneración* de espín del sistema. En efecto, los estados correspondientes a las dos orientaciones del espín –que, para una dada combinación de posición e impulso, tenían la misma energía en ausencia del campo– ahora tendrán energías diferentes. Si μ es el momento magnético de cada fermión (¡no confundirlo con el potencial químico!) y el campo magnético tiene módulo B , la energía de los fermiones cuyo espín apunta en el sentido del campo está dada por su energía cinética más un término (negativo) $-\mu B$, ya que su energía total disminuye por la presencia del campo, mientras que los fermiones con espín en sentido opuesto al campo aumentan su energía en una cantidad μB .

Como resultado de la ruptura de la degeneración de espín, la densidad de estados $g(\epsilon)$ se desdobra en dos contribuciones. La correspondiente a los microestados donde el espín apunta en el mismo sentido que el campo, $g_+(\epsilon)$, tiene el mismo perfil que en la ecuación 19.2 pero está desplazada hacia las energías negativas, mientras que su contraparte $g_-(\epsilon)$ tiene un desplazamiento en dirección contraria. Concretamente,

$$g(\epsilon) = g_+(\epsilon) + g_-(\epsilon) = \frac{4\pi mV}{h^3} \left[\sqrt{2m(\epsilon + \mu B)} \theta(\epsilon + \mu B) + \sqrt{2m(\epsilon - \mu B)} \theta(\epsilon - \mu B) \right], \quad (20.1)$$

donde $\theta(\epsilon)$ es la función escalón de Heaviside, igual a uno si el argumento es positivo y a cero si es negativo.

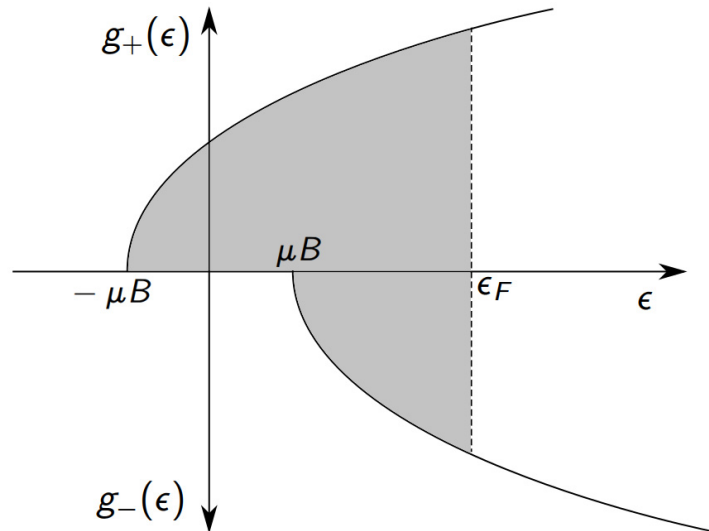


Figura 20.1: Las dos contribuciones a la densidad de estados de un sistemas de fermiones de espín $1/2$ en presencia de un campo magnético. La línea punteada vertical indica la energía de Fermi. La zona gris representa los estados ocupados a temperatura cero.

Tradicionalmente, se representa a la densidad de estados $g(\epsilon)$ de este problema graficando la contribución $g_+(\epsilon)$ de un lado del eje de energía, y $g_-(\epsilon)$ del otro, como en la figura 20.1. La línea

punteada vertical representa la energía de Fermi (es decir, el potencial químico) del sistema, dada por el nivel de máxima energía ocupado por los fermiones a temperatura cero. En equilibrio termodinámico, naturalmente, el potencial químico de las partículas con ambas orientaciones de espín debe ser el mismo. Como consecuencia, tal como queda claro del gráfico, hay más fermiones con su espín apuntando en el sentido del campo que en el sentido contrario. El resultado de este exceso es que, en presencia del campo magnético, el sistema posee un momento magnético macroscópico neto que apunta en el mismo sentido que el campo. A continuación, veremos cómo caracterizar cuantitativamente este efecto.

En primer lugar, reemplazando la densidad de estados 20.1 en la primera de las ecuaciones 19.1, obtenemos la relación entre el número de fermiones y la energía de Fermi:

$$N = N_+ + N_- = \frac{8\pi mV}{3h^3} \sqrt{2m} [(\epsilon_F + \mu B)^{3/2} + (\epsilon_F - \mu B)^{3/2}], \quad (20.2)$$

donde $N_{\pm}$ indican el número de partículas con espines orientados en cada sentido. Notemos que, de esta expresión, *no* es posible deducir explícitamente ϵ_F . Sin embargo, en el límite de campo pequeño, $\mu B \ll \epsilon_F$, podemos encontrar la solución aproximada[†]

$$\epsilon_F = \epsilon_F^0 \left[1 - \left(\frac{\mu B}{2\epsilon_F^0} \right)^2 \right], \quad (20.3)$$

donde ϵ_F^0 es la energía de Fermi en ausencia del campo magnético (ecuación 19.3). ¿Por qué disminuye la energía de Fermi al aumentar B ? Buena pregunta para dirigir al cielo estrellado...

En todo caso, en función de $N_{\pm}$, podemos calcular la magnetización, exactamente como en la lección 8:

$$M = \frac{\mu}{V} (N_+ - N_-) = \frac{8\pi m\mu}{3h^3} \sqrt{2m} [(\epsilon_F + \mu B)^{3/2} - (\epsilon_F - \mu B)^{3/2}]. \quad (20.4)$$

De aquí obtenemos la susceptibilidad magnética del sistema,

$$\chi_M = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{8\pi m\mu^2}{h^3} \sqrt{2m\epsilon_F^0} = \frac{8\pi m\mu^2}{h^2} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{1/3}, \quad (20.5)$$

donde $n = N/V$ es la densidad. ¿Por qué será que esta susceptibilidad es proporcional a $n^{1/3}$, mientras que en el sistema de la lección 8 era proporcional a n ? Otra pregunta para el firmamento, no carente de relación con la que hicimos más arriba.

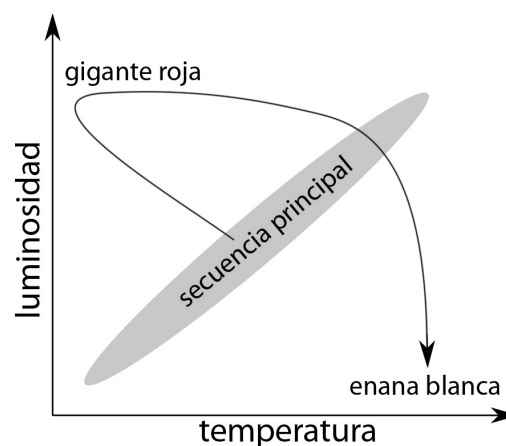
Estos resultados nos muestran que un sistema de fermiones a $T = 0$ en presencia de un campo magnético genera una respuesta macroscópica *paramagnética*, es decir, desarrolla una magnetización en el mismo sentido que el campo ($\chi_M > 0$). Esta respuesta, que se combina con otras manifestaciones de origen magnético cuando se aplica un campo a un material conductor real, se llama **paramagnetismo de Pauli**. Como todas las otras formas de paramagnetismo, su contribución a la respuesta magnética del material suele ser pequeña comparada con las contribuciones diamagnéticas.

[†]El cálculo es medio complicado, pero instructivo.

21. Enanas blancas y agujeros negros

El interior de una estrella es, muy probablemente, el sistema natural más complicado que puede estudiarse mediante las herramientas que proporciona la Física. La cantidad de fenómenos que confluyen en el medio intraestelar y las condiciones extremas en que ocurren, irreproducibles en un laboratorio en la Tierra, plantean un desafío mayúsculo a cualquier intento de descripción. En la zona central de una estrella ocurren reacciones termonucleares –en particular, fusión nuclear, que convierte elementos livianos en más pesados (principalmente hidrógeno en helio). Estas reacciones generan enormes cantidades de energía, que fluye espontáneamente hacia la superficie, manteniendo a todo el sistema muy lejos del equilibrio termodinámico: mientras que en el interior la temperatura llega a decenas de millones de grados, en la superficie es de algunos miles. Debido al contenido energético del medio, el gas que lo forma se encuentra mayormente ionizado y en flujo turbulento, lo que genera potentes campos electromagnéticos que afectan al propio flujo. Este escenario literalmente infernal, sin embargo, ha sido minuciosamente disecado por los astrofísicos desde principios del siglo XX. Hoy en día, gracias a la contribución conjunta del electromagnetismo, la hidrodinámica, la mecánica cuántica, y la física nuclear y de plasmas, contamos con una teoría satisfactoria para esta abrumadora colección de procesos, en gran medida compatible con los resultados observacionales.

Un subproducto de la teoría, también en acuerdo con las observaciones astronómicas, es el modelo de evolución estelar, que explica las sucesivas etapas por las que pasa una estrella desde la concentración inicial del hidrógeno interestelar, por colapso gravitatorio, hasta el agotamiento del combustible nuclear y la dispersión final del material remanente (*“de polvo eres, y en polvo te convertirás”*). Es interesante notar que, a pesar de la complejidad de los procesos involucrados, la evolución de una estrella típica tiene solo un parámetro libre: su masa inicial. Una estrella de tamaño mediano, entre 0,5 y unas pocas masas solares,



pasa la mayor parte de su existencia –varios miles de millones de años– convirtiendo el hidrógeno que la componía inicialmente en helio, dentro de la llamada **secuencia principal**, donde la luminosidad guarda una relación directa con la temperatura. A medida que el hidrógeno se agota, la estrella se enfría y se expande, lo que aumenta su luminosidad, convirtiéndose en una **gigante roja**. Finalmente, las reacciones termonucleares dejan de originar suficiente flujo de energía como para contrarrestar el efecto de la fuerza de gravedad, y se produce un colapso acompañado de eyección de materia hacia el espacio exterior. El remanente de este proceso es una **enana blanca**, una estrella pequeña, caliente y poco brillante constituida enteramente por helio y elementos más pesados, como carbono y oxígeno. Se calcula que el Sol, una vez convertido en enana blanca, conservará aproximadamente el 60 % de su masa actual, con un tamaño similar al de la Tierra –y, por lo tanto, con una densidad enorme, del orden de 10^3 kg/cm^3 . La figura adjunta esquematiza el proceso en un gráfico de luminosidad vs. temperatura (diagrama de Hertzsprung-Russell).

Una de las primeras aplicaciones de la estadística de Fermi-Dirac, desarrollada alrededor de 1930, consistió en formular una teoría para las enanas blancas, basada en la noción de que el colapso gravitatorio de la estrella está contrarrestado por la presión del gas de electrones de los átomos ionizados que la conforman. Según esta teoría, el principio de exclusión de Pauli impide que la estrella disminuya su tamaño indefinidamente. En su forma más elemental, el modelo representa a la estrella como un gas de electrones en equilibrio termodinámico. La temperatura de una enana blanca es el orden de 10^7 K, pero –debido a la gran densidad– la temperatura de Fermi es del orden de 10^{10} K, por lo que el sistema puede tratarse como si estuviera a temperatura nula. La contribución a la presión del resto de las partículas (protones y neutrones) puede despreciarse, ya que –de acuerdo a la ecuación 19.5– la presión es inversamente proporcional a la masa, y protones y neutrones son unas 2000 veces más pesados que los electrones.

A temperaturas del orden de 10^7 K, no es posible despreciar efectos relativistas en el movimiento de los electrones. Para una partícula relativista de masa en reposo m , la relación entre energía cinética ϵ e impulso p (**relación de dispersión**) es

$$\epsilon(p) = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} - mc^2 \approx cp + \frac{m^2 c^3}{2p} - mc^2, \quad (21.1)$$

donde la aproximación del último miembro es la primera corrección al límite ultrarrelativista ($p \gg mc$). El término $-mc^2$ es la energía en reposo de la partícula, que restamos de la energía total para obtener la energía cinética. Dado que esta relación entre energía cinética e impulso es relativamente complicada, la sumas sobre microestados de una partícula en la ecuación 18.1 se realizan más fácilmente transformándolas en integrales sobre las variables de impulso, en vez de utilizar la densidad de estados en energía, como hicimos hasta ahora –por ejemplo, en las ecuaciones 18.2 y 19.1.

A temperatura cero, los microestados de una partícula están ocupados hasta un impulso p_F –al que, por supuesto, llamamos **impulso de Fermi**– y desocupados para impulsos mayores. La suma sobre microestados que nos da el número total de electrones (es decir, la primera de las ecuaciones 18.1) es proporcional al volumen del dominio en el espacio de las fases de una partícula, dado por el volumen espacial V en las coordenadas y la esfera de radio p_F en los impulsos. A este volumen total debemos dividirlo por el volumen h^3 de cada microestado, y multiplicarlo por la degeneración de espín g_s , ya que en realidad tenemos g_s microestados por cada posible combinación de coordenada e impulso. Es decir,

$$N = \frac{g_s V}{h^3} 4\pi \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_F^3, \quad (21.2)$$

donde en la segunda igualdad ya fijamos $g_s = 2$. En función de la densidad $n = N/V$, el impulso de Fermi resulta ser entonces

$$p_F = h \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (21.3)$$

Procediendo del mismo modo para calcular la energía cinética total del sistema de electrones, tenemos

$$E = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} \epsilon(p) p^2 dp = \frac{8\pi V}{h^3} \left(\frac{c}{4} p_F^4 + \frac{m^2 c^3}{4} p_F^2 - \frac{mc^2}{3} p_F^3 \right), \quad (21.4)$$

donde hemos reemplazado la forma de $\epsilon(p)$ dada por la relación de dispersión relativista aproximada según la ecuación 21.1. La presión, obtenida a temperatura nula como $P = -\partial E/\partial V$, resulta ser

$$P = \frac{2\pi\hbar c}{3} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{4/3} - \frac{2\pi m^2 c^3}{3\hbar} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{2/3}. \quad (21.5)$$

Esta es la presión que, de acuerdo a la teoría que estamos desarrollando, debe contrarrestar el colapso gravitatorio del sistema.

La densidad de electrones $n = N/V$ puede escribirse en términos de la masa total M de la estrella y de su radio R . Para establecer esta relación de modo simplificado, supondremos que la enana blanca está íntegramente constituida por helio. Supondremos también que el helio está completamente ionizado, de modo que todos sus electrones están libres, y forman el gas cuya presión evita el colapso gravitatorio. Cada átomo de helio tiene dos electrones y su núcleo está formado por dos protones y dos neutrones. Siendo N el número total de electrones, entonces, el número de núcleos es $N/2$. Si m_p es la masa de un protón –aproximadamente igual a la de un neutrón– la masa total de los núcleos de helio puede aproximarse por $4m_p N/2 = 2m_p N$. Además, como $m_p \gg m$, la masa total de la estrella está esencialmente dada por la masa de los núcleos, de modo que tomaremos $M = 2m_p N$. Por otro lado, si suponemos que la estrella es esférica, tendremos $V = 4\pi R^3/3$. La densidad, por lo tanto, puede escribirse

$$n = \frac{N}{V} = \frac{3M}{8\pi m_p R^3}. \quad (21.6)$$

Para estimar una presión (fuerza por unidad de superficie) asociada a la autointeracción gravitatoria de la estrella, a la que llamaremos P_G , dividimos la fuerza gravitatoria que la estrella ejerce sobre una masa igual a la de la propia estrella por la superficie de una esfera de radio R :

$$P_G = \alpha \frac{GM^2/R^2}{4\pi R^2} = \alpha \frac{GM^2}{4\pi R^4}, \quad (21.7)$$

donde G es la constante de gravitación universal. El “coeficiente fenomenológico” adimensional α pretende tener en cuenta todos los efectos que estamos ignorando al proponer esta estimación. La ecuación 21.7, de hecho, debe leerse como la relación funcional que esperamos que haya entre la presión de origen gravitatorio y los parámetros M y R , sin entrar en detalles sobre el valor exacto que alcanza P_G . El coeficiente α debería poder ajustarse mediante un modelo más sofisticado de la estructura de la estrella.

Si ahora planteamos el balance entre la presión del gas de electrones (que “empuja hacia afuera”) y la presión gravitatoria (que tiende a “comprimir” el sistema), $P = P_G$, obtenemos una relación entre la masa M y el radio R de la estrella, de la forma

$$M^{4/3} = aM^{2/3} - bR^2, \quad (21.8)$$

donde a y b son combinaciones de constante universales y del coeficiente α , que no es necesario que especifiquemos. Esta relación puede reescribirse como

$$R = R_0(M) \sqrt{1 - \left(\frac{M}{M_0} \right)^{2/3}}, \quad (21.9)$$

donde M_0 y $R_0(M)$ son una masa y un radio característicos, en cuyas expresiones intervienen las constantes a y b .[†] La ecuación 21.9 puede utilizarse para predecir el radio que tiene una enana blanca dada su masa, suponiendo que la presión del gas de electrones y la presión gravitatoria se compensan mutuamente. La figura 21.1 muestra esquemáticamente la relación entre R y M dada por 21.9. Vemos que, para masas moderadas y grandes, el modelo predice que el radio disminuye al aumentar la masa. Más aun, cuando M alcanza el valor crítico M_0 el radio se anula y la estrella *colapsa*. Para masas mayores, la presión del gas de electrones no es capaz de contrarrestar el efecto de la fuerza gravitatoria de la estrella sobre sí misma, de modo que la estrella no puede existir –al menos, en las condiciones que hemos planteado en el modelo.

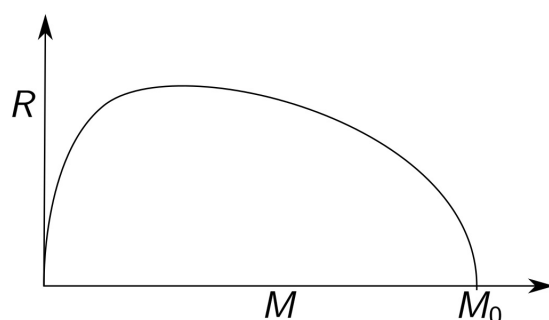


Figura 21.1: Esquema de la relación funcional entre el radio R y la masa M de una enana blanca, según el modelo que lleva a la ecuación 21.9. El modelo predice el colapso gravitacional de la estrella cuando su masa alcanza el valor M_0 .



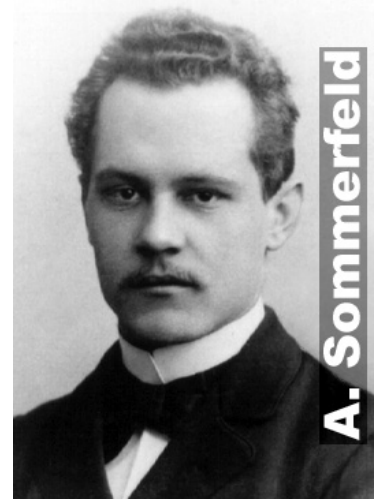
La primera versión de este resultado fue obtenida por Subrahmanyan Chandrasekhar a principios de la década de 1930, cuando la estadística de Fermi-Dirac estaba apenas formulada, y fue la primera evidencia de la posible creación de un agujero negro como última etapa en la evolución estelar. Las consecuencias del colapso gravitatorio de un objeto masivo se estudiaron más adelante, en el marco de la teoría de la Relatividad General, si bien las soluciones de las ecuaciones de Einstein asociadas a este fenómeno se conocían desde 1916. A pesar de múltiples evidencias observacionales de la existencia de agujeros negros en diversos puntos del Universo, la primera imagen directa (hasta cierto punto) de uno de ellos se obtuvo recién en 2019. Chandrasekhar desarrolló su modelo cuando era muy joven –había nacido en 1910– y subsecuentemente dedicó toda su

vida profesional al estudio de la evolución estelar y el medio intraestelar. Recibió el Premio Nobel de Física en 1983. Los modelos más avanzados para el colapso gravitatorio de una estrella predicen que el valor crítico de la masa, llamado **límite de Chandrasekhar**, es de aproximadamente 1,44 masas solares.

[†]Es aconsejable realizar el cálculo.

22. Fermiones a temperatura finita: desarrollo de Sommerfeld

La más somera inspección a una tabla de integrales, o una rápida prueba con un programa de manipulación algebraica, nos muestra que las integrales de la ecuación 18.2 –necesarias para evaluar la relación entre número de partículas, potencial químico, energía y temperatura– no puede resolverse exactamente para ninguna forma interesante de la densidad de estados $g(\epsilon)$, cuando $T \neq 0$. Cuando la temperatura es pequeña, sin embargo, es posible hacer un desarrollo sistemático de las integrales en serie de potencias de la temperatura, explotando el hecho de que la distribución de Fermi-Dirac varía apreciablemente sólo cuando la energía es parecida al potencial químico (figura 17.2). La zona de variación, de hecho, es tanto más estrecha cuanto menor es la temperatura. Este desarrollo fue propuesto por Arnold Sommerfeld[†] en 1928, como parte de sus estudios sobre los electrones de conducción en los metales.



El desarrollo de Sommerfeld permite calcular integrales de la forma

$$I_f(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1} = \frac{1}{4kT} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\epsilon)}{\cosh^2[(\epsilon - \mu)/2kT]} d\epsilon. \quad (22.1)$$

En el último miembro de esta ecuación, donde hemos llamado

$$F(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} f(u) du, \quad (22.2)$$

hicimos una integración por partes, suponiendo que el integrando del segundo miembro tiende a cero en los límites $\pm\infty$. Este es el caso cuando $f(\epsilon)$ es proporcional a la densidad de estados, que se anula por debajo de la energía mínima del sistema bajo estudio y, típicamente, crece a lo sumo como una potencia de ϵ para energías grandes y positivas, por lo que la exponencial del denominador “la mata”. La inversa del cuadrado del coseno hiperbólico en la última integral es proporcional a la derivada de la distribución de Fermi-Dirac (cambiada de signo). Esta función es sensiblemente diferente de cero solo en un intervalo de ancho proporcional a kT alrededor de $\epsilon = \mu$. Además, es simétrica respecto de ese punto.

Realizando el cambio de variables $x = (\epsilon - \mu)/kT$ y desarrollando en potencias de kTx , tenemos

$$\begin{aligned} I_f(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\mu + kTx) dx}{4 \cosh^2(x/2)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{4 \cosh^2(x/2)} \left[F(\mu) + F'(\mu)kTx + \frac{1}{2}F''(\mu)(kTx)^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (22.3)$$

Las integrales que permiten obtener los coeficientes del desarrollo valen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2m} dx}{4 \cosh^2(x/2)} = 2(1 - 2^{1-2m})(2m)! \zeta(2m) \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (22.4)$$

[†]A diferencia de S. Chandrasekhar (ver lección 21), Sommerfeld nunca obtuvo el premio Nobel –aunque, según se dice, fue más veces candidato a recibirlo que ningún otro científico.

donde $\zeta(2m) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-2m}$ es la función zeta de Riemann, cuyo valor se conoce exactamente para algunos valores especiales del argumento.[†] Realizando las integrales y reintroduciendo la función $f(\epsilon)$ encontramos, hasta el segundo orden del desarrollo,

$$I_f(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 f'(\mu) + \dots \quad (22.5)$$

Para $T = 0$, el potencial químico es igual a la energía de Fermi, y la aproximación se reduce a una integral del tipo de las de la ecuación 19.1. Debido a la simetría de la distribución de Fermi-Dirac alrededor de $\epsilon = \mu$, la primera corrección es cuadrática en la temperatura.

La aplicación del desarrollo de Sommerfeld, aun si nos limitamos al primer orden significativo, es menos directa de lo que puede parecer a primera vista. Para ilustrar este punto, consideremos un gas de fermiones no relativistas en tres dimensiones, con densidad de estados $g(\epsilon)$ dada por la ecuación 19.2 (para $\epsilon \geq 0$; para energías negativas la densidad de estados se anula). Para calcular el número de partículas, tomamos $f(\epsilon) = g(\epsilon)$ en 22.5, obteniendo

$$N = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} k^2 T^2 \mu^{-1/2} \right). \quad (22.6)$$

Para calcular la energía, mientras tanto, tomamos $f(\epsilon) = \epsilon g(\epsilon)$ y obtenemos

$$E = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} k^2 T^2 \mu^{1/2} \right). \quad (22.7)$$

Si queremos proceder como hemos hecho a $T = 0$, ahora deberíamos despejar μ como función de N , V y T de la primera de estas ecuaciones y reemplazarlo en la segunda, de modo de obtener explícitamente la relación de la energía con la temperatura, el número de partículas y el volumen.

Este procedimiento algebraico, sin embargo, no puede realizarse exactamente. Por otro lado, al trabajar con expresiones aproximadas como 22.6 y 22.7, es importante mantenernos consistentemente dentro de un mismo orden de aproximación. Para tener en cuenta este requerimiento, escribimos $\mu = \epsilon_F + \delta\mu(T)$, donde ϵ_F es la energía de Fermi –es decir, el potencial químico a temperatura nula– y $\delta\mu(T)$ es la primera corrección a temperatura finita. Reemplazando esta forma de μ en 22.6 y desarrollando las potencias de μ hasta el primer orden significativo en $\delta\mu(T)$, encontramos $\delta\mu(T)$ como función de la temperatura, lo que nos permite escribir el potencial químico en función de T :

$$\mu = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\epsilon_F^2} \right). \quad (22.8)$$

En esta expresión, N y V quedaron absorbidos en ϵ_F (ver ecuación 19.3). Ahora podemos reemplazar μ en 22.7 para encontrar la energía:

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\epsilon_F^2} \right). \quad (22.9)$$

[†]Por ejemplo, $\zeta(1) = \infty$, $\zeta(2) = \pi^2/6$ (que es la única que usaremos aquí), $\zeta(4) = \pi^4/90$, $\zeta(6) = \pi^6/945$, $\zeta(12) = 691\pi^{12}/638512875$, y así.

De aquí obtenemos el calor específico a volumen constante del gas de fermiones,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_F} Nk, \quad (22.10)$$

que crece linealmente con la temperatura. Este resultado se contrapone abiertamente con el resultado clásico para un gas ideal, según el cual el calor específico es constante (ecuación 4.9).

Como discutiremos más adelante, la contribución de los electrones de conducción domina el comportamiento térmico a bajas temperaturas de los materiales conductores. La confirmación experimental de que el calor específico de los metales es proporcional a T para temperaturas suficientemente bajas fue una de las evidencias más tempranas de que los fenómenos microscópicos asociados a la materia condensada no admiten una descripción clásica.

23. Sistemas de bosones no interactuantes

A pesar de la aparente similitud en la forma del número de ocupación de fermiones y bosones, dado en la ecuación 17.6, la diferencia en su dependencia funcional con la energía –ilustrada en la figura 17.2– está asociada con comportamientos fundamentalmente distintos en los dos tipos de partículas. Estas diferencias derivan directamente de que el número de ocupación de cada microestado de una partícula en un sistema de bosones pueda ser arbitrariamente alto, mientras que es a lo sumo igual a uno en el caso de fermiones.

En vista de la forma matemática del número de ocupación en la estadística de Bose-Einstein,

$$N_\omega = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_\omega - \mu)] - 1}, \quad (23.1)$$

el potencial químico no puede ser ajustado en un valor arbitrario, sino que debe estar *siempre por debajo del mínimo valor de la energía*, es decir, de la energía del estado fundamental del sistema en cuestión. De lo contrario, N_ω sería negativo para todos los estados en que $\epsilon_\omega < \mu$. A lo sumo, en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), μ podría alcanzar –desde abajo– a la energía mínima, en cuyo caso la población del estado fundamental divergiría. Del mismo modo, cuando el potencial químico queda determinado fijando el número total de partículas y la temperatura, nunca podrá superar la energía del estado fundamental. Como veremos a continuación, esta limitación se manifiesta de diferentes formas, según el sistema de que se trate.

Consideremos en primer lugar un sistema de N bosones donde cada partícula puede acceder a dos microestados con energías 0 y $\epsilon > 0$. El número total de partículas está dado por la suma de las contribuciones de los dos microestados, es decir

$$N = N_0 + N_\epsilon = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} + \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} = \frac{z}{1-z} + \frac{ze^{-\epsilon/kT}}{1-ze^{-\epsilon/kT}}, \quad (23.2)$$

donde, en el último miembro, hemos expresado la igualdad en términos de la fugacidad $z = \exp(\mu/kT)$. Como ya hemos discutido previamente, esta relación vincula el número de partículas, la temperatura y el potencial químico. Suponiendo que controlamos el número de partículas y la temperatura, no es difícil confirmar que 23.2 equivale a una ecuación cuadrática para z en función de N y T . De sus dos soluciones, la que satisface que $z < 1$ –de modo que el potencial químico está por debajo de la energía del estado fundamental– es

$$z = \frac{(N+1)(1+e^{-\epsilon/kT}) - \sqrt{(1+e^{-\epsilon/kT})^2 + N(N+2)(1-e^{-\epsilon/kT})^2}}{2(N+2)e^{-\epsilon/kT}}. \quad (23.3)$$

Dada esta solución para la fugacidad, reemplazándola en cada término de 23.2, podemos obtener el número de bosones en cada uno de los dos microestados, N_0 y N_ϵ . En particular, nos interesa ver el comportamiento de N_0 y N_ϵ cuando N se hace grande, acercándose al límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. Es posible comprobar que, en este límite, la solución para z dada en 23.3 se comporta como

$$z \approx 1 - \frac{1}{N}, \quad (23.4)$$

independientemente de la temperatura. Por lo tanto, el potencial químico $\mu = kT \ln z \approx -kT/N$ se acerca –desde abajo– a la energía del estado fundamental. La forma aproximada de los números de ocupación de cada estado en el límite termodinámico es

$$N_0 \approx N, \quad N_\epsilon \approx \frac{e^{-\epsilon/kT}}{1 - e^{-\epsilon/kT}}. \quad (23.5)$$

¿Qué nos muestra este resultado? En nuestro sistema de dos niveles de energía, en el límite termodinámico y cualquiera sea la temperatura, el estado fundamental “acapara” esencialmente a *todos* los bosones del sistema. Más precisamente, la fracción del sistema que se encuentra en el estado fundamental tiende a uno cuando $N \rightarrow \infty$. El número de bosones en el estado excitado, N_ϵ , depende de la temperatura y –como era de esperarse– crece cuando T aumenta. Sin embargo, aún en el límite termodinámico, N_ϵ es siempre un número finito. La figura 23.1 muestra gráficos de N_0 y N_ϵ en función del número total de bosones para $kT = 10\epsilon$, calculados a partir de la expresión exacta para z , ecuación 23.3. Para este valor de la temperatura, el número de ocupación del estado excitado en el límite termodinámico es $N_\epsilon \approx 9,5$. Vemos que, aún para un sistema pequeño ($N \approx 100$), la tendencia hacia el límite termodinámico está muy bien definida.

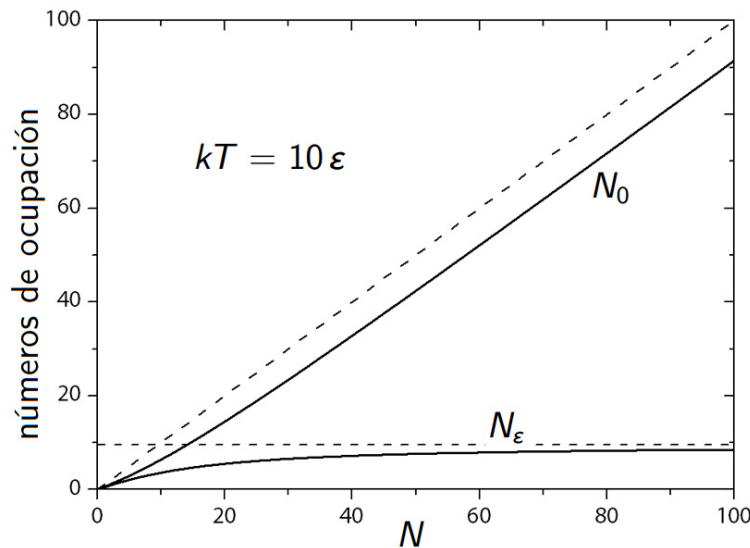


Figura 23.1: Números de ocupación, N_0 y N_ϵ , para el estado fundamental y el estado excitado en un sistema de bosones con dos niveles de energía, como función del número total de partículas N . La temperatura equivale a diez veces la energía de separación entre los dos niveles. Las líneas punteadas indican los valores dados en la ecuación 23.5.

La acumulación de partículas en el microestado de mínima energía es una propiedad característica de los sistemas de bosones, directamente asociada con la posibilidad de ocupar cada microestado con más de una partícula. En la próxima lección veremos que, en el caso de un sistema con una distribución de estados de energía más complicada que la que hemos considerado aquí, esta propiedad puede dar lugar a un fenómeno asimilable a una transición de fase –un resultado inesperado para un sistema de partículas no interactuantes.

24. Condensación de Bose-Einstein

En esta lección vamos a estudiar cómo se manifiesta el fenómeno de acumulación de bosones en el microestado de mínima energía en un sistema de N partículas libres de masa m encerradas en un volumen tridimensional V . Como ya hemos visto varias veces, la densidad de estado para este sistema está dada por la ecuación 19.2, de modo que la primera de las ecuaciones 18.2 se escribe

$$N = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] - 1}. \quad (24.1)$$

Introduciendo la fugacidad $z = \exp(\mu/kT)$ y cambiando la variable de integración a $u = \epsilon/kT$, esta ecuación equivale a

$$\frac{n}{2\pi g_s} \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{3/2} = \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{z^{-1}e^u - 1} = \Gamma(3/2) \text{Li}_{3/2}(z), \quad (24.2)$$

donde $n = N/V$ es la densidad y $\text{Li}_{3/2}(z)$ es el *polilogaritmo de orden 3/2*, definido en general como

$$\text{Li}_s(z) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{u^{s-1} du}{z^{-1}e^u - 1}. \quad (24.3)$$

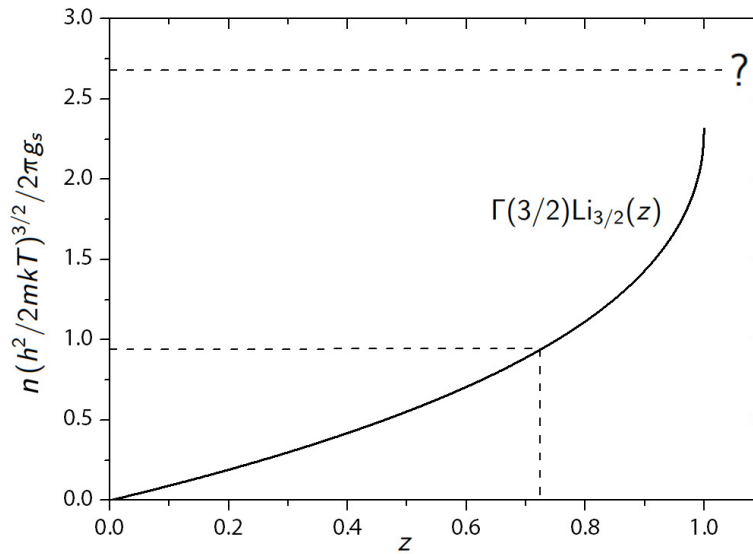


Figura 24.1: Representación gráfica de la ecuación 24.2. El polilogaritmo $\text{Li}_{3/2}(z)$ crece desde cero para $z = 0$, y termina abruptamente en un valor finito para $z = 1$. Por lo tanto, hay combinaciones de densidad y temperatura para las cuales la ecuación no tiene solución para la fugacidad z .

Fijadas la densidad y la temperatura, la relación 24.2 es una ecuación para la fugacidad z . La figura 24.1 representa gráficamente esta ecuación. Para cada combinación de n y T , la solución está dada por la abscisa de la intersección de la línea horizontal determinada por esos valores de densidad y temperatura con el gráfico del polilogaritmo. Para valores de $z \approx 0$, el polilogaritmo de orden 3/2 se comporta como $\text{Li}_{3/2}(z) \approx z$. En este límite, la ecuación 24.2 se reduce a

$$\frac{n}{2\pi g_s} \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{3/2} = \Gamma(3/2) z, \quad (24.4)$$

de donde podemos reobtener inmediatamente el potencial químico que habíamos encontrado, allá lejos y hace tiempo, en la ecuación 9.8 (con $g_s = 1$). De hecho, $z \approx 0$ no es otra cosa que el límite clásico del sistema que estamos considerando.

Sin embargo, si hacemos crecer la densidad o disminuir la temperatura –de modo que la línea horizontal que interseca la curva se desplace hacia arriba– nos encontramos con un problema: la función $\text{Li}_{3/2}(z)$ llega a un valor finito cuando $z = 1$ y, a partir de allí, “desaparece”. El valor máximo del polilogaritmo es $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2,612$, donde $\zeta(s)$ es la función de Riemann que ya presentamos en la lección 22. Para $z > 1$, $\text{Li}_{3/2}(z)$ no está definido (aunque puede extenderse analíticamente al dominio complejo, sin sentido físico en nuestro análisis). En otras palabras, existen combinaciones de densidad (alta) y temperatura (baja) para las cuales la ecuación 24.2 no tiene solución para la fugacidad. Físicamente, esta situación es inaceptable: no hay ningún motivo de naturaleza fenomenológica por el cual deba haber un límite para el aumento de la densidad o la disminución de la temperatura en un sistema de bosones no interactuantes, tal que más allá de ese límite el potencial químico no esté definido.



A. Einstein

Fue Albert Einstein quien, en 1925, señaló una inconsistencia en este cálculo, e hizo una propuesta para solucionarla. Para presentar su argumento, consideremos concretamente que fijamos la densidad del sistema y disminuimos progresivamente su temperatura, de modo que nos desplazamos hacia arriba en el eje vertical de la figura 24.1. Al disminuir la temperatura, aumenta el valor de z que satisface la ecuación 24.2, acercándose a uno desde abajo. Esto implica que la ocupación del estado fundamental, de energía $\epsilon = 0$,

$$N_0 = \frac{g_s}{e^{-\mu/kT} - 1} = \frac{g_s}{z^{-1} - 1} = \frac{g_s z}{1 - z}, \quad (24.5)$$

se hace cada vez más grande. De hecho, tiende a divergir cuando $z \rightarrow 1$. Sin embargo, en la integral de la ecuación 24.1, el estado fundamental está pesado por la densidad de estados con un cero, ya que $g(0) = 0$.

Por un lado, entonces, vemos que la ocupación del estado fundamental aumenta fuertemente a medida que nos acercamos al “punto final” del polilogaritmo y, por otro, no le estamos otorgando ningún peso a los bosones de energía nula en el conteo de partículas de 24.1.

Para resolver esta inconsistencia, Einstein propuso *separar* la contribución del estado fundamental al número total de partículas, escribiendo N como la suma de N_0 , dado como en la ecuación 24.5, más la contribución de todos los estados de energía positiva, dado por la integral en 24.1 –ya que, en la integral, $\epsilon = 0$ no contribuye. En otras palabras, según esta propuesta, la ecuación que vincula al número de partículas, el volumen, la temperatura y el potencial químico del sistema debería ser

$$N = \frac{g_s}{e^{-\mu/kT} - 1} + \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] - 1}. \quad (24.6)$$

En términos de la fugacidad, e introduciendo nuevamente la variable de integración $u = \epsilon/kT$,

podemos reescribir esta relación como

$$\frac{n}{2\pi g_s} \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{3/2} = \frac{1}{2\pi V} \left(\frac{h^2}{2mkT} \right)^{3/2} \frac{z}{1-z} + \Gamma(3/2) \text{Li}_{3/2}(z). \quad (24.7)$$

De hecho, la propuesta de Einstein soluciona el problema. En la figura 24.2, análoga a la 24.1, las curvas delgadas representan la ecuación 24.7 para diferentes valores del prefactor que multiplica a $z/(1-z)$ en el primer término del miembro de la derecha. Ahora, para cada valor de densidad y la temperatura —es decir, a cualquier altura en el gráfico— hay una intersección con la curva y, por lo tanto, un valor de z que satisface la ecuación.

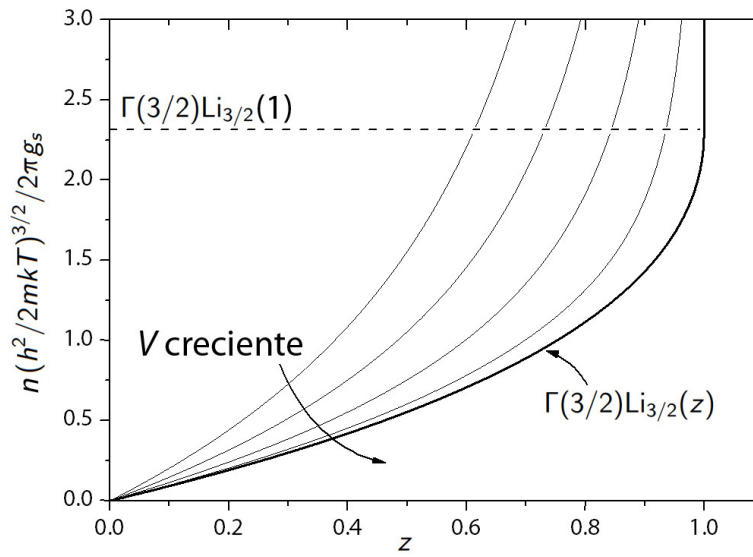


Figura 24.2: Representación gráfica de la ecuación 24.7. Las curvas delgadas corresponden a diferentes valores del volumen V para valores dados de la densidad y la temperatura, es decir, diferentes valores del prefactor en el primer término de la ecuación. La curva más gruesa es el límite termodinámico, $V \rightarrow \infty$. La línea punteada horizontal indica el valor $\Gamma(3/2)\text{Li}_{3/2}(1) = \Gamma(3/2)\zeta(3/2)$ de la ordenada.

Este resultado, sin embargo, todavía adolece de una inconsistencia. Desde el punto de vista termodinámico, el primer miembro de la ecuación 24.7 está dado en términos de cantidades intensivas (la densidad n y la temperatura T), al igual que el último término del segundo miembro (z). El primer término del segundo miembro, en cambio, es proporcional a V^{-1} , cuyas propiedades de extensividad no están bien definidas. Para que la ecuación 24.7 sea consistente en el marco de la Termodinámica, todavía es necesario tomar el límite de $V \rightarrow \infty$ —es decir, el límite termodinámico para este caso— manteniendo las cantidades intensivas fijas.

La representación gráfica del límite termodinámico de 24.7 es la curva gruesa de la figura 24.2. Esta curva está formada por dos porciones. Para temperaturas grandes, es decir, por debajo del punto en que la ordenada alcanza el valor $\Gamma(3/2)\text{Li}_{3/2}(1)$ (línea punteada horizontal en la figura), coincide con el gráfico de $\Gamma(3/2)\text{Li}_{3/2}(z)$. Por encima de ese valor, la curva se prolonga en una semirecta vertical con abscisa $z = 1$. La existencia de un punto bien definido donde el sistema cambia de comportamiento ante la variación continua de un parámetro de control —en este caso, la

temperatura— es indicativa de que estamos en presencia de un **fenómeno crítico**. La **temperatura crítica** T_c a la cual ocurre la transición está dada por el punto en que la fugacidad alcanza el valor $z = 1$, o sea

$$kT_c = \frac{h^2}{2m} \left[\frac{1}{2\pi g_s} \frac{n}{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)} \right]^{2/3}, \quad (24.8)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$. Vemos que T_c crece con la densidad del gas, y decrece al aumentar la masa de las partículas. A continuación, vamos a describir separadamente el comportamiento del sistema en las **fases** de $T > T_c$ y $T < T_c$.

Para temperaturas mayores que la crítica, y en el límite termodinámico, la relación entre la densidad, la temperatura y el potencial químico está correctamente descrita por la ecuación 24.1. En efecto, en esas condiciones, la contribución del estado fundamental en la ecuación 24.7 (primer término del segundo miembro) es despreciable, ya que $z < 1$ y $V \rightarrow \infty$. Para densidad y temperatura dadas, una vez obtenido el potencial químico a partir de 24.1, podemos calcular la energía,

$$E = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] - 1} \quad (24.9)$$

y, a partir de aquí, el resto de las cantidades termodinámicas.

Para temperatura menor que la crítica tenemos $z = 1$, es decir, potencial químico nulo. Ahora, la integral de la ecuación 24.1 representa solamente a las partículas que están en los estados con $\epsilon > 0$, es decir,

$$N - N_0 = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) (kT)^{3/2}, \quad (24.10)$$

donde, recordemos, N_0 es el número de partículas en el estado fundamental. Teniendo en cuenta la expresión 24.8 para la temperatura crítica, no es difícil confirmar que esta última ecuación puede reescribirse como

$$\frac{N_0}{V} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \quad (24.11)$$

En esta relación está la clave para interpretar correctamente, desde el punto de vista termodinámico, qué sucede con el gas de bosones cuando la temperatura pasa de valores mayores a menores que T_c . Para $T < T_c$, hay una *fracción finita* del sistema (infinito) en el estado fundamental. Más precisamente, en el límite termodinámico, el estado fundamental da cuenta de una fracción finita, igual a N_0/V , de la densidad total $n = N/V$. Esta situación contrasta con el caso de temperaturas mayores que la crítica, donde la ocupación de cada microestado del sistema, incluido el estado fundamental, es un número finito —dado por la distribución de Bose-Einstein con $z < 1$.

La concentración de una parte finita del sistema en el estado fundamental para temperatura menor que la crítica es lo que motiva el nombre de **condensación de Bose-Einstein** para este fenómeno crítico. No se trata de una condensación en el espacio real, como sucede en los cambios de fase de la materia, sino más bien en el espacio de las coordenadas de impulso, que son las que determinan la energía de cada microestado. A la fracción del sistema que ocupa el estado fundamental para $T < T_c$

se la llama **condensado** de Bose-Einstein. Según 24.11, claramente, el tamaño del condensado depende de la temperatura. Es nulo para $T = T_c$ y crece a medida que la temperatura disminuye, y más y más partículas “caen” al estado fundamental. Para $T = 0$ el condensado contiene a todo el sistema. El panel de la izquierda en la figura 24.3 muestra esquemáticamente la dependencia con la temperatura de la densidad asociada al condensado de Bose-Einstein.

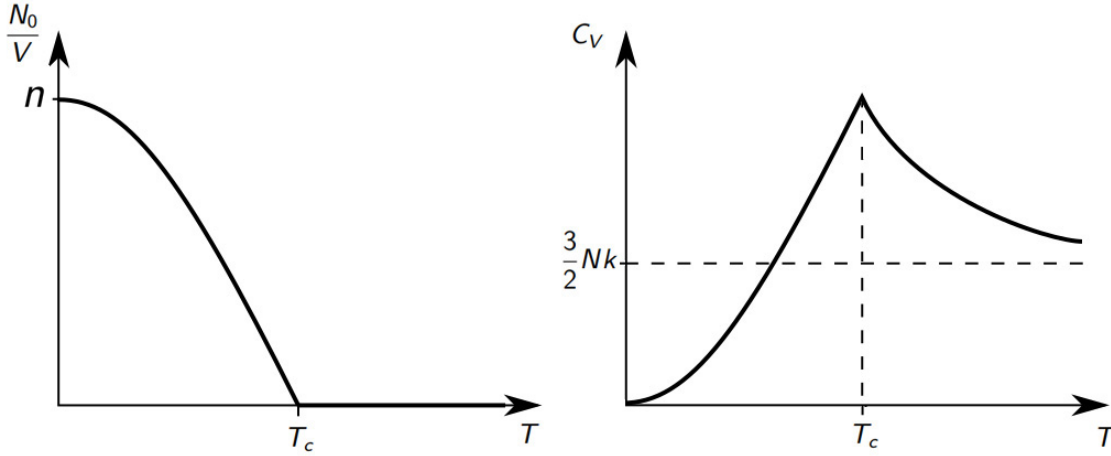


Figura 24.3: Representación esquemática de la densidad asociada al condensado de Bose-Einstein (izquierda) y el calor específico a volumen constante (derecha), como función de la temperatura, por encima y por debajo del punto crítico T_c .

Como para $T < T_c$ el potencial químico se anula y el condensado de Bose-Einstein no contribuye a la energía –ya que todas sus partículas se encuentran en el microestado de $\epsilon = 0$ – la energía total del sistema de bosones vale

$$E = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = \frac{4\pi m g_s V}{h^3} \sqrt{2m} \Gamma(5/2) \zeta(5/2) T^{5/2}. \quad (24.12)$$

De aquí, obtenemos un calor específico C_V proporcional a $T^{3/2}$. Calculando C_V para $T > T_c$ puede comprobarse que el calor específico es continuo en T_c , pero tiene una cúspide en ese punto –es decir que su derivada es discontinua. El comportamiento singular del calor específico en la temperatura crítica es característico de una vasta clase de transiciones de fase, y proporciona una herramienta para detectarlas.[†] Para temperaturas más grandes, C_V se acerca progresivamente al valor clásico. En el panel derecho de la figura 24.3 se muestran estos comportamientos.

El análisis que acabamos de presentar puede reformularse *mutatis mutandis* utilizando como parámetro de control a la densidad, en vez de la temperatura. Como ya sugerimos más arriba, para una temperatura fija, la condensación de Bose-Einstein ocurre cuando la densidad aumenta lo suficiente. La ecuación 24.8, que relaciona n y T en el punto crítico, permite escribir inmediatamente la densidad crítica como función de la temperatura:

$$n_c = \frac{g_s \zeta(3/2)}{\lambda_Q^3(T)}, \quad (24.13)$$

[†]Nótese que, de acuerdo a lo discutido en la lección 11, las singularidades en el calor específico están asociadas con un comportamiento anómalo de las fluctuaciones de la energía en el punto crítico de la transición.

donde $\lambda_Q(T)$ es la longitud de onda térmica de de Broglie, introducida en la ecuación 9.8. En términos cualitativos, esta relación implica que el fenómeno crítico tiene lugar cuando la distancia típica entre las partículas del sistema es del orden de $\lambda_Q(T)$.

Desde su predicción en 1925, la observación experimental de la condensación de Bose-Einstein fue un desafío sin resolver por varias décadas. Para el helio –uno de los gases de bosones ($s = 0$) más manejables en el laboratorio– la relación entre temperatura crítica y densidad de la ecuación 24.8 vale

$$T_c = 1,6 \times 10^{-19} \text{K m}^2 n^{2/3}. \quad (24.14)$$

A partir de esta fórmula, podemos confirmar que –si bien los valores de n y T a los que se observaría el fenómeno crítico son accesibles experimentalmente– las densidades son suficientemente altas y las temperaturas suficientemente bajas como para que resulte difícil sostener la hipótesis de que se trata de partículas no interactuantes. De hecho, durante años se discutió en qué medida podía considerarse que la condensación de Bose-Einstein contribuía a transiciones de fase que son típicas de sistemas de partículas interactuantes a muy bajas temperaturas, como la **superfluidez** del helio y la **superconductividad** en ciertos materiales.

Los primeros resultados convincentes sobre la observación experimental directa de la condensación de Bose-Einstein en un gas “casi ideal” se presentaron en 1995 (Science **269**, 198), setenta años después de su predicción. El experimento se realizó en un sistema formado por varios miles de átomos de rubidio, atrapados mediante confinamiento magnético, a muy baja densidad y temperaturas del orden de 10^{-8} K. En su momento, tanto la manipulación de las partículas confinadas como la temperatura alcanzada fueron considerados hitos de la Física experimental. En años subsiguientes, el experimento se repitió en varios laboratorios con diferentes sustancias y en diversas condiciones. En junio de 2020, el *Cold Atom Laboratory* de la Estación Espacial Internacional anunció la obtención de un condensado de Bose-Einstein en condiciones de microgravedad (Nature **582**, 193).

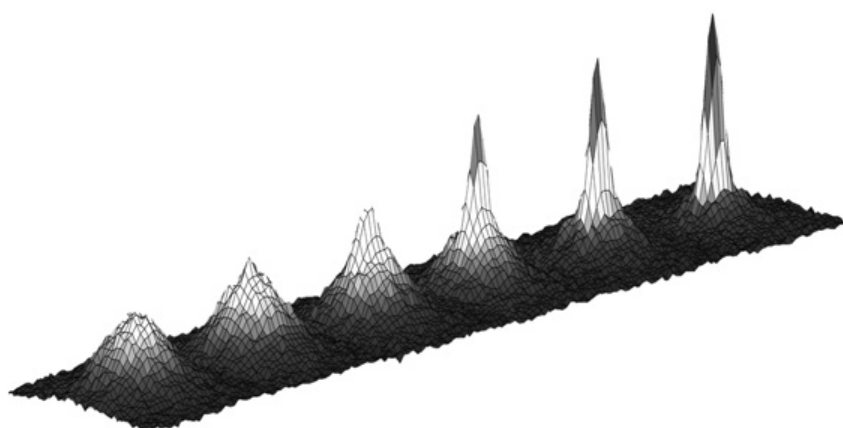


Figura 24.4: Registro experimental de la formación de un condensado de Bose-Einstein en condiciones de microgravedad. Cada pico representa la distribución de bosones en el espacio de impulsos. La temperatura decrece de izquierda a derecha (Jet Propulsion Laboratory, NASA).

25. Tratamiento estadístico del campo electromagnético

La representación del campo electromagnético como un sistema de partículas capaz de alcanzar el equilibrio termodinámico proviene de la convergencia de varias observaciones, hipótesis e interpretaciones –ocurridas en diferentes momentos históricos– que fueron dando forma, a lo largo de varias décadas, a la introducción de los **fotones** como cuasipartículas intermediarias de la interacción electromagnética. En el tratamiento mecánico-estadístico del campo electromagnético intervienen directamente tres de esas contribuciones.

En primer lugar, tenemos la observación empírica de que los cuerpos materiales emiten y absorben radiación, es decir, interactúan con el campo electromagnético y, en condiciones apropiadas, llegan a un estado de equilibrio en presencia del campo. La demostración experimental más tradicional de estos fenómenos consiste en preparar una cavidad de algún material sólido con un pequeño orificio que permita la salida de radiación desde el interior, de modo de poder observarla. La cavidad se calienta de manera controlada y la radiación se analiza mediante un espectroscopio, determinando cuál es el contenido energético del campo electromagnético emitido en cada frecuencia. Los resultados muestran que el espectro de la radiación obtenida es virtualmente independiente del material, el tamaño y la forma de la cavidad, y varía solamente con la temperatura. Para temperaturas bajas, la radiación se concentra en frecuencias pequeñas –es decir, grandes longitudes de onda– y se va desplazando hacia frecuencias mayores cuando la temperatura crece, hasta incluso hacerse visible cuando la temperatura alcanza entre varios cientos y miles de grados kelvin. La existencia de un espectro bien definido se interpreta como resultado de un balance entre los procesos de emisión y absorción de radiación dentro de la cavidad. En el límite abstracto en que el material de la cavidad es un absorbente perfecto de radiación, el campo electromagnético en su interior recibe el nombre de **radiación de cuerpo negro**.

La segunda observación es que la teoría de Maxwell asigna propiedades mecánicas –en particular, energía e impulso– al campo electromagnético. Estas propiedades no están “concentradas”, como en el caso de las partículas materiales, sino distribuidas en el espacio, con una densidad determinada por el propio campo. Sin embargo, desde el punto de vista de las interacciones mecánicas, tienen el mismo carácter que las propiedades de las partículas: satisfacen leyes de conservación, pueden ser intercambiadas entre el campo y los materiales, y pueden “transformarse” entre diferentes modos de manifestarse: impulso lineal, momento angular, energía eléctrica, magnética, etc. En los sistemas materiales formados por partículas, son estas mismas propiedades las que participan en la dinámica temporal que lleva al equilibrio termodinámico.

Finalmente, la formulación estadística del campo electromagnético requiere considerarlo como un sistema de naturaleza cuántica. Sobre la base de las propiedades discutidas más arriba, de hecho, es posible representar al campo electromagnético como un sistema mecánico clásico capaz de alcanzar el equilibrio termodinámico. Sin embargo, los intentos por formalizar esta representación –encarados en la segunda mitad del siglo XIX– llevan a resultados incompatibles con las observaciones experimentales. Peor aún, predicen un comportamiento físicamente absurdo: el espectro de la radiación de

cuerpo negro debería divergir para frecuencias grandes, resultado que dio en llamarse la “**catástrofe ultravioleta**”. En 1900, M. Planck propuso que la energía del campo electromagnético no adopta valores continuos, sino que está cuantificada. Esta propuesta, que constituyó el evento fundacional de la Mecánica Cuántica, resuelve la inconsistencia del cálculo clásico.

Más específicamente, según la propuesta de Planck, en un campo electromagnético que ocupa un volumen finito vacío, cada modo de propagación de frecuencia bien definida ω –por ejemplo, una onda plana confinada al volumen, con longitud de onda $\lambda = 2\pi c/\omega$ – puede tener una energía igual a un múltiplo entero no negativo de la cantidad $\hbar\omega/2\pi = \hbar\omega$, llamada **cuanto** de energía.[†] Claramente, esta suposición no es compatible con la teoría de Maxwell, en la que la energía de una onda electromagnética barre valores continuos.

Partiendo de la propuesta de Planck, consideremos un campo electromagnético en el vacío formado por la superposición de M modos de propagación, con frecuencias $\omega_1, \dots, \omega_M$. Los valores permitidos para la energía total del campo son, de acuerdo a la hipótesis de cuantificación,

$$\epsilon(n_1, \dots, n_M) = \sum_{i=1}^M n_i \hbar\omega_i, \quad (25.1)$$

donde n_i es un número entero mayor o igual que cero. Como adelantamos, la asignación de una propiedad mecánica como la energía al campo electromagnético inspira inmediatamente la posibilidad de tratarlo como un sistema capaz de alcanzar el equilibrio termodinámico. La aditividad de la energía respecto de los modos de propagación, evidente en la ecuación 25.1, implica que cada modo puede tratarse como un subsistema independiente del resto. Notemos que esta propiedad deriva directamente de la linealidad de las ecuaciones de Maxwell.

Consideremos entonces, individualmente, el modo i -ésimo, de frecuencia ω_i . Los diferentes valores que toma su energía, $\epsilon_i = 0, \hbar\omega_i, 2\hbar\omega_i, \dots$, pueden asociarse con sus “estados”. Adoptando la formulación canónica para describirlo estadísticamente –es decir, suponiendo que puede intercambiar energía con un baño térmico de temperatura dada– calculamos su función de partición:

$$Z_i(\beta) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \hbar\omega_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_i}}. \quad (25.2)$$

De aquí, obtenemos la energía media del modo i -ésimo como función de la temperatura:

$$E_i(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_i(\beta) = \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta \hbar\omega_i} - 1}. \quad (25.3)$$

Esta energía media coincide la de un sistema de bosones con potencial químico nulo ($z = 1$) que acceden a un único microestado de una partícula con energía igual al cuanto $\hbar\omega_i$. En efecto, está dada por la energía del microestado $\hbar\omega_i$ multiplicada por el número de ocupación de la estadística de Bose-Einstein para $\mu = 0$, $N_i = (e^{\beta \hbar\omega_i} - 1)^{-1}$. En base a esta equivalencia, podemos interpretar al modo de propagación i -ésimo como un microestado de energía $\hbar\omega_i$ accesible a bosones de potencial

[†]Aquí, ω es la frecuencia medida en radianes por segundo. En términos de la frecuencia medida en hertz (ciclos por segundo), $\nu = \omega/2\pi$, el cuanto de energía es $h\nu$.

químico nulo. Estas partículas “imaginarias” son los **fotones**.[†] El estado en que la energía es $n_i \hbar \omega_i$ se interpreta como la situación en que n_i fotones ocupan ese modo de propagación.

En general, un campo electromagnético resulta de la superposición de infinitos modos de propagación, cada uno con su energía —es decir, con sus fotones. Es así que, desde el punto de vista termodinámico, el campo puede pensarse como un “gas de fotones”. Las propiedades termodinámicas de este sistema provendrán de la superposición de las de los modos individuales, cada uno de los cuales está caracterizado por su vector de onda $\vec{k}_i$ —que determina la frecuencia $\omega_i = c|\vec{k}_i|$ y, por lo tanto, el correspondiente cuanto de energía— y su polarización, con dos orientaciones posibles para cada vector de onda.

El conjunto de vectores de onda sobre los cuales es necesario sumar para superponer los modos de oscilación depende de la geometría del volumen que contiene al campo y de las condiciones de contorno en sus paredes. En nuestro cálculo, vamos a utilizar la **convención de Rayleigh**, que supone que el campo electromagnético está encerrado en una caja cúbica de lado L (aunque puede generalizarse inmediatamente a un paralelepípedo de dimensiones cualesquiera) con condiciones periódicas de contorno. Bajo esta suposición, la componente del vector de onda a lo largo de cada lado de la caja toma valores que son múltiplos enteros de $k_{\min} = 2\pi/L$. Esto equivale a decir que, a lo largo de cada lado, cabe un número entero de longitudes de onda. Los posibles vectores de onda tienen entonces la forma

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(m_x, m_y, m_z), \quad (25.4)$$

con $m_x, m_y, m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. La frecuencia correspondiente es

$$\omega = c|\vec{k}| = \frac{2\pi c}{L} \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}. \quad (25.5)$$

El cálculo de las propiedades termodinámicas del campo electromagnético implicará sumar sobre todos los valores posibles de $\vec{k}$, y las dos polarizaciones. Por ejemplo, para el número total de fotones, tendremos

$$N = g_P \sum_{m_x} \sum_{m_y} \sum_{m_z} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (25.6)$$

donde $g_P = 2$ tiene en cuenta las dos orientaciones de la polarización, y con ω dado por 25.5. Haciendo una aproximación al continuo, podemos expresar N como una integral en coordenadas esféricas sobre $\vec{k}$, dividida por el volumen asociado a cada término de la sumatoria en el espacio de vectores de onda, $(2\pi/L)^3$. Aprovechando que el integrando depende solamente del módulo de $\vec{k}$, primero efectuamos las integrales angulares, luego cambiamos de variables de $|\vec{k}|$ a ω , y obtenemos

$$N = \frac{g_P V}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V k^3 T^3, \quad (25.7)$$

donde $V = L^3$ es el volumen de la caja. El paso al continuo y el cambio de variables de integración de $\vec{k}$ a ω que permitieron obtener la integral en 25.7 es completamente análogo al que ya hemos hecho en varios puntos del curso.

[†]En el marco de las teorías cuánticas de campos, los fotones adquieren (un poco más de) realidad, como partículas intermediarias de la interacción electromagnética. Son bosones de espín $s = 1$, con solo dos proyecciones permitidas, de las tres posibles. Se mueven a la velocidad de la luz, por lo que su masa en reposo es nula.

El resultado de la ecuación 25.7 hace evidente una diferencia esencial entre el gas de fotones y los gases de partículas “reales” que hemos considerado en otras ocasiones: el número total de fotones está determinado por la temperatura. Para un dado volumen V , no es posible fijar independientemente el número de partículas y la temperatura. Cuando la temperatura crece, se “crean” fotones (de la nada), y se “destruyen” cuando T decrece, de modo de mantener la proporcionalidad entre N y T^3 . Esta naturaleza “irreal” de los fotones hace que se los clasifique como *cuasipartículas*. Por supuesto, el hecho de que la densidad de fotones esté unívocamente determinada por la temperatura es una consecuencia directa de que el potencial químico está fijo en cero.

La energía total del gas de fotones se obtiene de una integral similar a la de 25.7, con un factor adicional $\hbar\omega$ en el integrando:

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega = \frac{4\sigma}{c} VT^4. \quad (25.8)$$

Aquí, $\sigma = \pi^2 k^4 / 60 \hbar^3 c^2$ es la **constante de Stefan-Boltzmann**. Este resultado está directamente relacionado con la **ley de Stefan-Boltzmann**,[†] que establece la proporcionalidad entre la potencia por unidad de superficie emitida por un cuerpo negro y la potencia cuarta de su temperatura.

Dado que los fotones transportan la energía del campo electromagnético, todos se mueven a la velocidad de la luz. El módulo del impulso de un fotón en un modo de frecuencia ω_i está dado entonces por el cociente entre su energía y c : $p_i = \hbar\omega_i/c = \hbar|\vec{k}_i|$. Utilizando estas relaciones, a partir de la energía total 25.8 podemos calcular el flujo de impulso a través de una superficie unitaria, es decir, la presión:

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (25.9)$$

Esta expresión representa la ecuación de estado del gas de fotones.

La función de la frecuencia que integramos en 25.8 para obtener la energía total tiene interés por sí misma, ya que da la distribución de energía a lo largo del espectro electromagnético para la radiación en equilibrio termodinámico. Esta distribución puede observarse en forma directa en el laboratorio, mediante un espectroscopio. La densidad de energía por unidad de volumen en función de la frecuencia está dada por

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (25.10)$$

Esta es la **fórmula de Planck** para la radiación de cuerpo negro. En base a argumentos puramente cuánticos, fue obtenida por primera vez por Satyendra Nath Bose en 1924. Su límite de bajas frecuencias y/o altas temperaturas,

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3}, \quad (25.11)$$



[†]Josef Stefan (1835-1893) fue supervisor de la tesis doctoral de Boltzmann.

es la **fórmula de Rayleigh-Jeans**, resultado clásico que conduce a la ya mencionada catástrofe ultravioleta —es decir, la divergencia de la densidad de energía para frecuencias crecientes. El límite opuesto, de grandes frecuencias y/o bajas temperaturas, es la **fórmula de Wien**:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar \omega / kT}. \quad (25.12)$$

La fórmula de Planck está entre las leyes físicas verificadas experimentalmente con mayor precisión. La figura 25.1 ilustra el perfil de $\rho(\omega)$ como función de la frecuencia para tres valores de la temperatura. Vemos que la densidad de energía tiene un máximo en una frecuencia que se mueve hacia valores más altos cuando la temperatura aumenta. En el rango visible, para T creciente, la radiación de cuerpo negro se desplaza desde el rojo hacia el azul. No es difícil comprobar que la posición del máximo es proporcional a T , relación que recibe el nombre de **ley de desplazamiento de Wien**. A medida que T aumenta, además, $\rho(\omega)$ aumenta en altura, dando cuenta del rápido crecimiento de la energía total con la temperatura, ecuación 25.8.

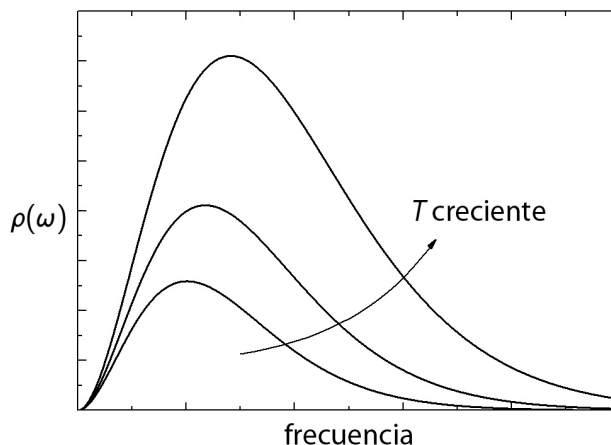


Figura 25.1: Densidad de energía como función de la frecuencia en el espectro electromagnético de cuerpo negro, para tres valores de la temperatura.

Notemos que todos nuestros resultados fueron obtenidos a partir de una elección particular de los modos de propagación accesibles al campo electromagnético, es decir, de la forma de la cavidad que contiene al campo y de las condiciones de contorno —la convención de Rayleigh, mencionada más arriba. Los experimentos muestran que, en sistemas macroscópicos, las propiedades termodinámicas de la radiación de cuerpo negro son independientes de esa elección.

A diferencia de lo que ocurre con las partículas reales, como consecuencia de la linealidad de las ecuaciones de Maxwell, los fotones son partículas estrictamente no interactuantes. Para el campo electromagnético, por lo tanto, alcanzar el equilibrio termodinámico requiere necesariamente la interacción con el “ambiente”. En condiciones experimentales, el “ambiente” está provisto por el material de la cavidad, que no solo fija la temperatura del gas de fotones sino que además provee el reservorio de partículas donde los fotones son creados y aniquilados.

26. Fonones

En una vasta clase de medios materiales sólidos, los átomos que forman el material se encuentran dispuestos espacialmente en una estructura ordenada, periódica, que recibe el nombre de **red cristalina**. La formación de esta estructura es consecuencia directa de las fuertes interacciones mutuas de los átomos, que mantienen la cohesión del material. La geometría de la red cristalina –dada por las distancias interatómicas, sus propiedades de simetría, y el modo en que se intercalan los diferentes tipos de átomos– está determinada por esas mismas interacciones y, para un determinado material, puede variar al cambiar la temperatura o la presión.

Naturalmente, los átomos no se encuentran completamente inmóviles en las posiciones determinadas por la red cristalina. Cada una de esas posiciones, de hecho, es un mínimo del potencial determinado por las interacciones, alrededor del cual el átomo puede moverse, apartándose tanto más cuanto mayor sea su energía. De hecho, si la energía es suficientemente grande, los átomos son capaces de alejarse hasta que la cohesión de la estructura se rompe, y el material deja de ser sólido.

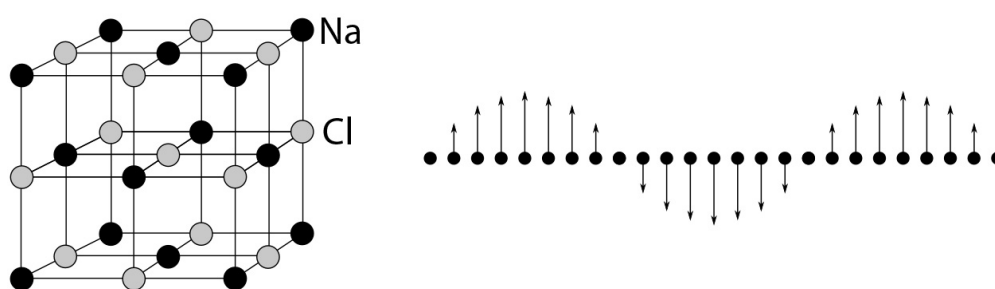


Figura 26.1: Izquierda: En el cloruro de sodio (NaCl) los átomos de cada elemento están ordenados alternadamente en una red cúbica. Derecha: En un arreglo periódico de osciladores armónicos, los modos normales corresponden a patrones de oscilación de perfil ondulatorio.

Cuando los apartamientos de la posición de equilibrio son pequeños, cada átomo se comporta –en primera aproximación– como un oscilador armónico, sujeto a interacciones también armónicas con el resto de los átomos (típicamente, con sus vecinos más próximos). En esas condiciones, desde el punto de vista de su descripción mecánica, los átomos forman un conjunto de osciladores lineales acoplados. Del capítulo de “Pequeñas Oscilaciones” del curso de Mecánica Clásica, sabemos que un sistema de osciladores lineales acoplados puede transformarse, mediante una elección adecuada de nuevas coordenadas –dadas por combinaciones lineales de las coordenadas originales– en un sistema de osciladores lineales *desacoplados*: los **modos normales** de oscilación. Cada modo normal es, desde el punto de vista de su dinámica, un oscilador independiente del resto, con una frecuencia propia dada por los parámetros del sistema, y una amplitud y fase de oscilación fijadas por las condiciones iniciales. Cuando los osciladores del sistema original están ordenados espacialmente, los modos normales de oscilación están caracterizados por patrones de apartamiento de las posiciones de equilibrio con forma de onda a lo largo del sistema, como se ilustra en la figura 26.1.

Consideremos ahora uno de los modos normales de oscilación del conjunto de átomos que forma una red cristalina, de frecuencia ω . Como su dinámica clásica coincide con la de un oscilador armónico sabemos que, desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica, accede a estados con energías $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, con $n = 0, 1, 2, \dots$. Dado que los modos normales son mutuamente independientes, para un estado dinámico cualquiera del conjunto de átomos las energías posibles toman la forma

$$\epsilon(n_1, \dots, n_M) = \sum_{i=1}^M \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \equiv \epsilon_0 + \sum_{i=1}^M n_i \hbar\omega_i, \quad (26.1)$$

donde M es el número total de modos, que coincide con el número de grados de libertad del sistema (para N átomos puntuales en tres dimensiones, $M = 3N$).

La analogía con la energía del campo electromagnético, ecuación 25.1, es evidente. Salvo por la energía de *punto cero*, ϵ_0 , la energía total del sistema de osciladores está dada por contribuciones de cada modo normal –así como en el campo electromagnético eran contribuciones del cada modo de propagación– múltiplos enteros del cuanto de energía $\hbar\omega_i$. Repitiendo el cálculo que hicimos en la lección anterior para cada modo de propagación, encontramos que la energía media asociada al modo normal i -ésimo tiene la forma

$$E_i(\beta) = \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} \quad (26.2)$$

(comparar con 25.3), de modo que podemos asociar cada modo normal con un sistema de bosones de potencial químico nulo que acceden a un microestado de una partícula con energía $\hbar\omega_i$. Cuando la energía del modo normal es $\hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})$, el número de bosones en el sistema es n_i y, en el estado fundamental ($n_i = 0$), la energía es $\hbar\omega_i/2$. Estas cuasipartículas –que, desde el punto de la Mecánica Estadística, son de naturaleza muy similar a los fotones– se llaman **fonones**. Como vemos, constituyen una representación en términos de partículas de los estados cuánticos de un sistema de osciladores.

Desde el punto de vista de la formulación estadística, la diferencia crucial entre fotones y fonones reside en la forma en que están distribuidos sus “microestados”, es decir los modos de propagación para los fotones y los modos normales para los fonones. La naturaleza homogénea e isotrópica del medio que ocupa el campo electromagnético –el vacío– implica que los modos de propagación accesibles quedan completamente determinados por la geometría del sistema bajo estudio, incluidas las condiciones de contorno. En el caso de las oscilaciones de una red cristalina, hay una dependencia adicional, y muy fuerte, de la estructura de la red: sus propiedades geométricas a nivel microscópico, la posición relativa de los diferentes tipos de átomos, las posibles anisotropías del sistema. De hecho, un capítulo fundamental de la Teoría del Estado Sólido consiste en estimar, tanto experimental como teóricamente, cuáles son los modos normales de oscilación permitidos en un dado material. Aquí nos limitaremos a analizar un par de modelos que, a pesar de su sencillez, capturan algunas propiedades básicas de sistemas reales.

En nuestro tratamiento estadístico, a fin de caracterizar los modos de oscilación accesibles a una red cristalina, nos basta con especificar una función $g(\omega)$ –análoga a la densidad de estados, función de

la energía, que introdujimos en la lección 9– tal que el producto $g(\omega)d\omega$ sea el número de modos normales en el intervalo $d\omega$ alrededor de la frecuencia ω . Dada esta función, de manera análoga a las ecuaciones 25.7 y 25.8, podremos calcular el número total de fonones y la correspondiente energía como

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega, \quad E = E_0 + \int_0^\infty \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega, \quad (26.3)$$

donde $E_0 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \hbar\omega g(\omega) d\omega$ es la contribución de punto cero. En principio, la única condición que debe satisfacer $g(\omega)$ es estar normalizada al número total de modos normales del sistema, M , que –tal como mencionamos más arriba– coincide con el número de grados de libertad del sistema y, por lo tanto, es finito:

$$M = \int_0^\infty g(\omega) d\omega. \quad (26.4)$$

El modelo más sencillo –casi brutal, podría decirse– para la densidad de modos $g(\omega)$ fue propuesto por Einstein, y consiste en suponer que todos los modos normales tienen la misma frecuencia ω_E , es decir,

$$g(\omega) = M \delta(\omega - \omega_E). \quad (26.5)$$

El cálculo de N y E a partir de 26.3 es inmediato. De estos resultados, nos interesa señalar que, a partir de la energía, podemos calcular el calor específico, que se comporta como

$$C_V = Mk, \quad C_V = Mk \left(\frac{\hbar\omega_E}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega_E/kT}, \quad (26.6)$$

para temperaturas grandes y pequeñas, respectivamente. El primero, es el resultado clásico para M osciladores armónicos. Para $T \rightarrow 0$, en cambio, el calor específico tiende a cero, un resultado típicamente cuántico que ya señalamos para los sistemas de fermiones (ecuación 22.10). Cualitativamente, el hecho de que el calor específico de una red cristalina tienda a cero a temperaturas bajas está de acuerdo con los experimentos, aunque no se observa una convergencia tan rápida como predice la segunda de las ecuaciones 26.6.



En 1912, Petrus Debye propuso un modelo más refinado, sobre la base de una analogía con el campo electromagnético. Debye supuso que los modos normales corresponden a patrones ondulatorios de apartamiento de los osciladores de sus posiciones de equilibrio, sujetos a las mismas condiciones de contorno que propone la convención de Rayleigh para las ondas electromagnéticas (ver lección 25). Sin embargo, a diferencia de las ondas electromagnéticas, en el caso de los modos normales hay una frecuencia máxima permitida, que corresponde al modo normal en que los osciladores contiguos en la red cristalina se mueven a contrafase. Concretamente, en el modelo de Debye, la densidad de modos vale

$$g(\omega) = \frac{g_P V}{2\pi^2 u^3} \omega^2 \quad \text{para } 0 < \omega < \omega_D, \quad (26.7)$$

(comparar con 25.7) y $g(\omega) = 0$ para $\omega > \omega_D$. No inesperadamente, la frecuencia máxima ω_D se llama **frecuencia de Debye**, y queda determinada por la condición 26.4:

$$M = \frac{g_P V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega, \quad \text{es decir,} \quad \omega_D = \left(\frac{6M\pi^2 u^3}{g_P V} \right)^{1/3}. \quad (26.8)$$

En estas expresiones, $g_P = 3$ indica la degeneración por polarización de los modos normales de oscilación: mientras que las perturbaciones electromagnéticas son exclusivamente transversales ($g_P = 2$), las oscilaciones de una red cristalina puede ser también longitudinales. Mientras tanto, u es la velocidad –cociente de la longitud de onda sobre el período de oscilación– típica de los modos normales de baja frecuencia. Usualmente, coincide con la **velocidad del sonido** en el material.

Utilizando la densidad de modos propuesta por el modelo de Debye, la energía del sistema de fonones puede escribirse como

$$E = E_0 + \frac{3V\hbar}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} = E_0 + MkTD(T_D/T), \quad (26.9)$$

donde

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{u^3 du}{e^u - 1}, \quad (26.10)$$

es la **función de Debye**, y la **temperatura de Debye** T_D está definida por $kT_D = \hbar\omega_D$. El calor específico vale

$$C_V = Mk[D(T_D/T) - (T_D/T)D'(T_D/T)], \quad (26.11)$$

donde $D'(x)$ es la derivada de $D(x)$. Con un poco de álgebra, no es difícil demostrar que, para $T \gg T_D$, el calor específico tiende al límite clásico $C_V = Mk$. Mientras tanto, para $T \ll T_D$, obtenemos $C_V \propto T^3$.

La proporcionalidad del calor específico con el cubo de la temperatura está en buen acuerdo con resultados experimentales para materiales aislantes de la electricidad. En el caso de materiales conductores, en cambio, el calor específico tiene una contribución proveniente de los grados de libertad asociados al “gas de fermiones” formado por los electrones de conducción. Como vimos en la lección 22 (ecuación 22.10) la contribución al calor específico de los electrones es proporcional a T , y por lo tanto domina a temperaturas suficientemente bajas. El diferente comportamiento del calor específico a bajas temperaturas de los materiales conductores y aislantes, observado experimentalmente desde fines del siglo XIX, no pudo explicarse satisfactoriamente hasta el desarrollo de las estadísticas cuánticas.

27. Sistemas de partículas interactuantes

A esta altura, a nadie se le habrá pasado por alto que *todos* los sistemas que consideramos hasta ahora en el curso están formados por partículas no interactuantes. El estudio de esta clase de sistemas nos permitió ilustrar adecuadamente las metodologías propias de la Mecánica Estadística, en cuanto a la conexión que establece entre las formulaciones mecánica y termodinámica, y presentar una variada fenomenología asociada con la naturaleza cuántica de la materia. Sin embargo, queda pendiente analizar el posible efecto de las interacciones mecánicas entre partículas sobre el comportamiento macroscópico de los sistemas que forman.

Como sabemos, las interacciones juegan un papel esencial, por ejemplo, en los cambios de estado y otras transiciones de fase. Formalmente, el tratamiento de los sistemas de partículas interactuantes es idéntico al que utilizamos hasta ahora. El problema reside en la dificultad operacional –concretamente, en los cálculos involucrados– que requiere la aplicación de métodos y aproximaciones específicos para cada clase de sistemas. Es así que en este curso nos limitaremos a ilustrar un par de casos, como para transmitir una idea de la problemática general y, en esos casos, discutir brevemente los fenómenos físicos asociados.

En primer lugar, como generalización natural de un gas ideal, vamos a considerar un sistema formado por N partículas idénticas de masa m , encerradas en un volumen V , cuya energía total está dada por

$$\epsilon = \sum_i \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i < j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (27.1)$$

El segundo término en el miembro de la derecha describe la interacción entre las partículas, a través de un potencial central $u(|\vec{r}|) \equiv u(r)$. El símbolo $\sum_{i < j}$ indica una *doble sumatoria* para $i = 1, \dots, N-1$ y $j = i+1, \dots, N$. Por lo tanto, la suma barre *una sola vez* cada par de partículas. La función de partición canónica para este sistema tiene la forma dada en la ecuación 9.1. Realizando las integrales en las variables de impulso, nos queda

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \frac{Z_0(\beta)}{V^N} \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \\ &\equiv \frac{Z_0(\beta)}{V^N} \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}), \end{aligned} \quad (27.2)$$

donde $Z_0(\beta)$ es la función de partición del gas ideal, ecuación 9.5, y hemos introducido la notación

$$f_{ij} \equiv e^{-\beta u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1. \quad (27.3)$$

Como para dar una idea apenas superficial de la complejidad matemática del cálculo involucrado, desarrollemos explícitamente el producto en el integrando de 27.2 para el caso de un sistema de solo cuatro partículas: $\prod_{i=1}^3 \prod_{j=i+1}^4 (1 + f_{ij}) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{14} + f_{23} + f_{24} + f_{34} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + f_{13}f_{14} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{14}f_{23} + f_{12}f_{24} + f_{13}f_{24} + f_{14}f_{24} + f_{23}f_{24} + f_{12}f_{34} + f_{13}f_{34} + f_{14}f_{34} + f_{23}f_{34} + f_{24}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14} + f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{14}f_{23} + f_{13}f_{14}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{24} + f_{12}f_{14}f_{24} + f_{13}f_{14}f_{24} + f_{12}f_{23}f_{24} +$

$f_{13}f_{23}f_{24} + f_{14}f_{23}f_{24} + f_{12}f_{13}f_{34} + f_{12}f_{14}f_{34} + f_{13}f_{14}f_{34} + f_{12}f_{23}f_{34} + f_{13}f_{23}f_{34} + f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{24}f_{34} +$
 $f_{13}f_{24}f_{34} + f_{14}f_{24}f_{34} + f_{23}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{24} + f_{12}f_{13}f_{23}f_{24} + f_{12}f_{14}f_{23}f_{24} + f_{13}f_{14}f_{23}f_{24} +$
 $f_{12}f_{13}f_{14}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{23}f_{24}f_{34} +$
 $f_{13}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{14}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34} +$
 $f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{12}f_{13}f_{14}f_{23}f_{24}f_{34}$. El problema de tratar expresiones de este tipo de modo “óptimo” (en algún sentido) todavía se considera abierto. Una forma de organizar “visualmente” los términos de estas expresiones es considerar grupos (*clusters*) de partículas de diferentes tamaños, y enumerar los vínculos que cada término establece entre las partículas de cada grupo, teniendo presente que, de acuerdo a la ecuación 27.3, cada factor f_{ij} representa la contribución de la interacción del respectivo par de partículas i y j .

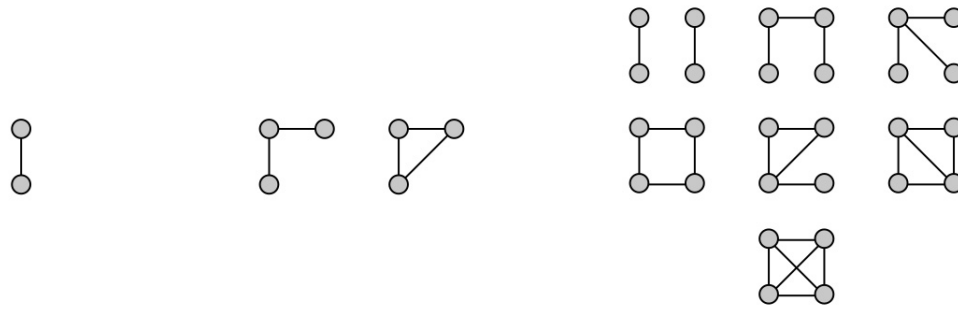


Figura 27.1: Grafos para *clusters* de dos (izquierda), tres (centro) y cuatro (derecha) partículas.

Los términos en los que tenemos un solo factor f_{ij} se representan simplemente como un *cluster* formado por las partículas i y j . En el caso de $N = 4$ partículas, hay $N(N-1)/2 = 6$ *clusters* de dos partículas, $\{1, 2\}$, $\{1, 3\}$, $\{1, 4\}$, $\{2, 3\}$, $\{2, 4\}$ y $\{3, 4\}$, y de hecho tenemos un término por cada uno de esos pares. Cada uno de ellos equivale a un grafo como el del panel izquierdo de la figura 27.1.

Cuando consideramos los $N(N-1)(N-2)/6$ *clusters* de tres partículas, la situación se complica un poco. En efecto, hay dos tipos de términos que involucran a las tres partículas. Por ejemplo, para el trío $\{1, 2, 3\}$, tenemos los términos $f_{12}f_{13}$, $f_{12}f_{23}$ y $f_{13}f_{23}$, cada uno de los cuales vincula a dos pares de partículas en el trío, pero además está el término $f_{12}f_{13}f_{23}$, donde están involucradas las interacciones entre los tres pares. Estos dos tipos de términos están representados por los grafos del panel central de la figura 27.1.

No es difícil imaginar que esta situación se complica drásticamente al aumentar el tamaño de los *clusters*. El panel derecho de la figura 27.1 muestra, en forma de grafos, los siete tipos de términos posibles en el caso de cuatro partículas. Estas siete variaciones deben aplicarse a los $N(N-1)(N-2)(N-3)/24$ diferentes *clusters* de cuatro partículas (solo uno, en el caso de $N = 4$), y además, en cada *cluster*, es necesario permutar de todos los modos posibles a las cuatro partículas sobre los cuatro vértices del grafo, descartando luego las configuraciones que pudieran resultar equivalentes: una auténtica “pesadilla combinatoria”. En la expresión que dimos más arriba para el producto en el caso $N = 4$, todos los términos que involucran a las cuatro partículas provienen de

tales combinaciones para el único *cluster* de ese tamaño que contiene el sistema.

Las técnicas necesarias para un tratamiento razonablemente sistemático y consistente del problema que acabamos de esbozar trascienden ampliamente los límites de este curso. Sin embargo, en condiciones apropiadas, es posible analizar el efecto de las interacciones de manera aproximada. Específicamente, supongamos que para todos los valores relevantes de la distancia entre dos partículas cualesquiera del sistema, $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, vale

$$u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \ll kT. \quad (27.4)$$

Este límite equivale a suponer que la interacción es generalmente débil comparada con la energía cinética por partícula, de orden kT . Bajo esta suposición, vale que $|f_{ij}| \ll 1$ para todo i y j , y es posible despreciar los términos con dos o más factores f_{ij} frente a los que contienen uno solo. En otras palabras, proponemos aproximar

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij}. \quad (27.5)$$

Al introducir esta aproximación en el integrando de 27.2, e integrar sobre las N variables de posición, del primer término obtenemos una contribución aditiva igual a V^N . Debido a que todos los pares de partículas son equivalentes, las $N(N-1)/2$ contribuciones provenientes de la sumatoria son mutuamente idénticas. Cada una consta de un factor V^{N-2} , originado en las $N-2$ integrales sobre las variables que no aparecen en el integrando, y quedan dos integrales pendientes:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &\approx \frac{Z_0(\beta)}{V^N} \left[V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j f_{ij} \right] \\ &= Z_0(\beta) \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j (e^{-\beta u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1) \right]. \end{aligned} \quad (27.6)$$

La doble integral, por su parte, puede simplificarse aprovechando que la función a integrar depende solamente de la distancia $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Introduciendo como nuevas variables de integración[†] la posición relativa $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ y la posición del centro de masa $\vec{R} = (\vec{r}_i + \vec{r}_j)/2$ y teniendo en cuenta que $d\vec{r}_i d\vec{r}_j = d\vec{r} d\vec{R}$, podemos escribir

$$\int d\vec{r}_i d\vec{r}_j (e^{-\beta u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1) = \int d\vec{r} d\vec{R} [e^{-\beta u(r)} - 1] = 4\pi V \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta u(r)} - 1] dr. \quad (27.7)$$

Aquí hemos aproximado la integral en $\vec{R}$ por el volumen total V , despreciando efectos de borde. En cuanto a la integral en $\vec{r}$, resolvimos la parte angular y extendimos el dominio de integración en el módulo hasta infinito, suponiendo que el potencial central $u(r)$ adopta valores significativos solamente para r pequeño. De hecho, la convergencia de la integral en r establece un límite para la validez de nuestra aproximación: para que la integral converja, es necesario que el potencial decrezca más rápido que r^{-3} para $r \rightarrow \infty$.

[†]Este cambio de variables es el mismo que se usa en Mecánica Clásica para transformar el problema de dos cuerpos con fuerzas centrales en el equivalente de un cuerpo y un centro de fuerzas.

La cantidad

$$B_2(\beta) = 2\pi \int_0^\infty r^2 [1 - e^{-\beta u(r)}] dr \quad (27.8)$$

se llama **segundo coeficiente del virial**. En términos de $B_2(\beta)$, la función de partición aproximada se escribe, para $N \gg 1$,

$$Z(\beta) \approx Z_0(\beta) \left[1 - \frac{N^2}{V} B_2(\beta) \right]. \quad (27.9)$$

Obtenida la función de partición, estamos en condiciones de calcular las cantidades termodinámicas dentro del marco de nuestra aproximación.

Teniendo en cuenta que hemos supuesto que el efecto de las interacciones es muy pequeño comparado con la componente cinética en la dinámica del sistema, esperamos que la correspondiente corrección a las cantidades termodinámicas sea también pequeña. Para la energía libre de Helmholtz, por ejemplo, escribimos

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(T) \approx -kT \ln Z_0(T) + kT \frac{N^2}{V} B_2(T), \quad (27.10)$$

donde usamos la aproximación $\ln(1 + \delta) \approx \delta$ para $\delta \ll 1$, y consideramos a la función de partición y a B_2 como funciones de la temperatura. Derivando $-F$ respecto del volumen obtenemos la presión, y de allí la ecuación de estado del sistema:

$$PV \approx NkT \left[1 + B_2(T) \frac{N}{V} \right]. \quad (27.11)$$

A partir de la ecuación 27.8, vemos que si la interacción es repulsiva ($u > 0$), el coeficiente $B_2(T)$ resulta ser positivo, con lo que la presión aumenta respecto de la de un gas ideal. Viceversa, P disminuye si la interacción es atractiva ($u < 0$). Más en general, $u(r)$ podría cambiar de signo dependiendo de r , en cuyo caso el integrando en 27.8 también cambiaría de signo, y el signo de B_2 resultaría del (des)balance entre las regiones donde $u(r)$ es negativo o positivo.

Notemos también que la corrección a la ecuación de estado del gas ideal es proporcional a la densidad $n = N/V$. Esto sugiere que 27.11 puede interpretarse como el orden más bajo de un desarrollo más general, en potencias de la densidad:

$$P = kT [n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots]. \quad (27.12)$$

Este es el **desarrollo del virial** para la ecuación de estado. Los **coeficientes del virial** $B_i(T)$ dependen de la temperatura pero, por lo demás, están completamente determinados por el potencial de interacción entre las partículas (como para B_2 en 27.8). La expansión en *clusters* que describimos más arriba permite calcularlos sistemáticamente. Para un dado potencial de interacción, el desarrollo del virial cuantifica las sucesivas correcciones a la ecuación de estado, que crecen en importancia al aumentar la densidad. De hecho, para mayores densidades la distancia media entre las partículas disminuye y el efecto de la interacción se acrecienta.

28. Ecuación de estado de van der Waals

Como aplicación de la metodología presentada en la lección anterior, consideremos un gas de partículas sujetas a una interacción de pares caracterizada por un potencial central repulsivo a cortas distancias y atractivo a grandes distancias. Esta dependencia con la distancia entre partículas es característica de la interacción entre moléculas: para grandes distancias, las moléculas se atraen débilmente debido a la interacción entre sus momentos dipolares.[†] Para distancias suficientemente pequeñas, en cambio, hay una repulsión entre las capas externas de las “nubes electrónicas”, es decir, del conjunto de electrones que rodean a los átomos de cada molécula (ver figura 28.1).

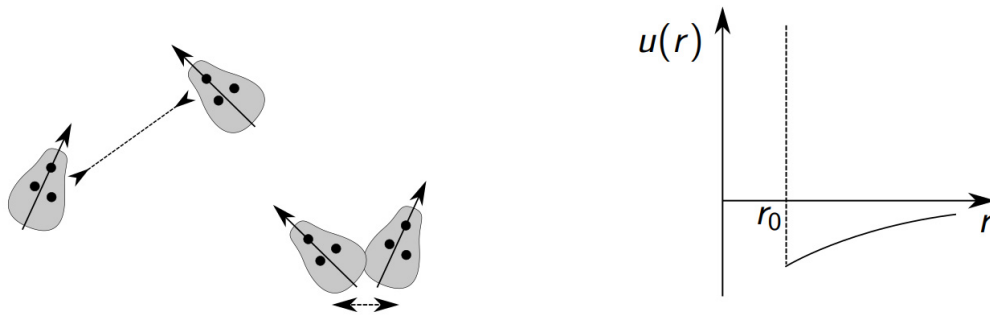


Figura 28.1: Izquierda: La interacción molecular está dominada por atracción dipolar a grandes distancias y repulsión electrónica a distancias cortas. Derecha: Potencial central atractivo con *hard core*.

Utilizando un modelo altamente simplificado, aquí supondremos que la repulsión a distancias cortas está descrita por una pared de potencial de altura infinita a cierta distancia r_0 (*hard core*, panel derecho de la figura 28.1), de modo que las partículas se comportan como esferas rígidas. Para distancias más grandes, tomamos un potencial negativo cuyo módulo decrece con la distancia, por ejemplo, como una potencia. Es decir,

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < r_0 \\ -\alpha r^{-\gamma} & \text{para } r > r_0, \end{cases} \quad (28.1)$$

con α y γ positivos. En la forma más sencilla de interacción molecular, tipo Lennard-Jones, $\gamma = 6$. Si la interacción atractiva a grandes distancias es suficientemente débil, podemos aproximar $e^{-\beta u(r)} \approx 1 - \beta u(r)$. Calculando la integral en 27.8, encontramos

$$B_2(T) = \frac{v_0}{2} - \frac{a}{kT}, \quad (28.2)$$

donde $v_0 = 4\pi r_0^3/3$ es el **volumen excluido** por la pared infinita de potencial y a es una constante positiva, independiente de la temperatura, que proviene de la integral del tramo atractivo del potencial. Reemplazando este resultado en la ecuación 27.11, obtenemos la forma aproximada para la presión:

$$P \approx \frac{N}{V} kT + \frac{v_0}{2} \frac{N^2}{V^2} kT - a \frac{N^2}{V^2}. \quad (28.3)$$

[†]Esta interacción, sin embargo, no es en general una fuerza central.

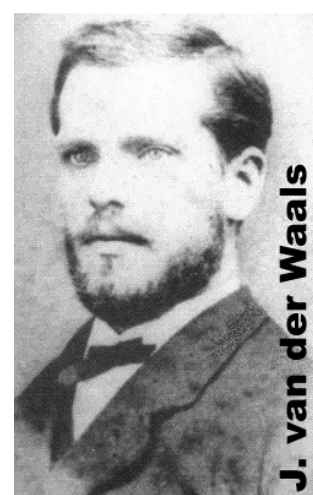
Este resultado, que corresponde a la primera corrección en el desarrollo del virial para el potencial de interacción propuesto, presenta sin embargo una inconsistencia en la interpretación física del comportamiento del sistema –inconsistencia que puede atribuirse al hecho de que se trata de un resultado aproximado. Imaginemos un proceso a temperatura constante en que comprimimos el gas que estamos estudiando, mediante la aplicación de una presión creciente, de modo que la densidad N/V también crece. Cuando P y N/V son suficientemente grandes, el miembro de la derecha en la ecuación 28.3 está dominado por los términos cuadráticos en la densidad, de modo que $P \propto (N/V)^2$. De acuerdo a esta proporcionalidad, vemos que podemos hacer crecer indefinidamente la densidad del gas mediante un aumento suficiente de presión. En otras palabras, el volumen por partícula V/N puede disminuir hasta valores arbitrariamente pequeños. Este comportamiento es incompatible con la forma de la interacción propuesta, que no permite que los centros de dos partículas se acerquen a distancia menor que r_0 .

Una solución (no rigurosa) para este problema consiste en interpretar a los dos primeros términos en el miembro derecho de 28.3 como los términos más importantes del desarrollo en series de potencias de la densidad en una ecuación de estado de la forma

$$P = \frac{NkT}{V - V_e} - a \frac{N^2}{V^2}, \quad (28.4)$$

con $V_e = Nv_0/2$. En esta ecuación, cuando P aumenta, es el primer término del miembro de la derecha el que se vuelve dominante, a medida que la densidad N/V se acerca a N/V_e , es decir, a medida que V tiende a V_e . De hecho, la presión diverge para $V \rightarrow V_e$, lo que indica que este sistema puede reducir su volumen solo hasta el límite V_e . De hecho, si $V < V_e$, la presión en 28.4 se hace negativa. El límite V_e , por lo tanto, representa un volumen excluido macroscópico, por debajo del cual no existen estados accesibles al sistema.

La propuesta 28.4 resuelve entonces la inconsistencia planteada por el volumen excluido por el potencial *hard core* pero, como contrapartida, se aparta de la serie de aproximaciones sistemáticas del desarrollo del virial. La relación entre presión, densidad y temperatura dada por 28.4 no es otra que la **ecuación de estado de van der Waals**. Fue propuesta por Johannes van der Waals en su tesis doctoral de 1873, como un modelo para el cambio de estado gas-líquido sobre la base de consideraciones fenomenológicas respecto de la interacción molecular. En 1910, van der Waals recibió el Premio Nobel de Física por esta contribución. La ecuación de van der Waals sigue siendo el modelo termodinámico más estándar para la clase de transiciones de fase llamadas de *primer orden*. Estas transiciones están caracterizadas por la coexistencia, en ciertos intervalos de los parámetros de control del sistema en estudio, de dos estados termodinámicamente estables (el estado intermedio es inestable). La transición abrupta de un estado al otro, controlada por los valores relativos de sus energías libres, está asociada con una transferencia neta de energía entre el sistema y el ambiente (el **calor latente** del cambio de fase). En el gas de van der Waals, la coexistencia se da para temperaturas suficientemente bajas, en un rango acotado de presiones, en que el sistema puede



J. van der Waals

acceder a dos estados estables con densidades diferentes (gas y líquido). Este comportamiento queda bien ilustrado por el gráfico de las respectivas isothermas, como en la figura 28.2.

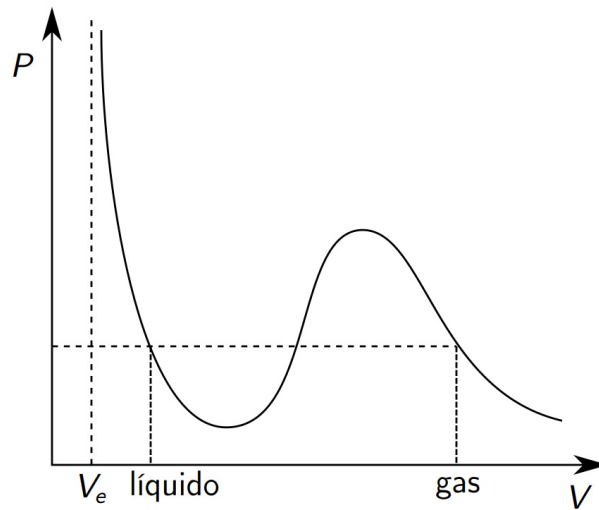


Figura 28.2: Representación esquemática de una isoterma de van del Waals de baja temperatura en el plano P - V . Para una presión como la marcada por la línea punteada horizontal, hay tres estados termodinámicos accesibles, los dos extremos estables y el intermedio inestable. En el modelo de la transición gas-líquido se asocia el de mayor volumen (menor densidad) con la fase gaseosa, y el de menor volumen (mayor densidad) con la líquida.

29. Modelo de Ising

El nombre de **modelo de Ising** se utiliza para toda una clase de sistemas físicos abstractos, formados por espines interactuantes localizados en el espacio. Cada espín es un elemento como los que ya hemos encontrado en las lecciones 5 y 8. La interacción da lugar a contribuciones a la energía del sistema que “mezclan” dos o más espines, es decir, términos que dependen del estado de más de un espín. Una forma general para la energía de un sistema de N espines con interacciones de a pares y sujetos a un campo magnético externo es la siguiente:

$$\epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = - \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_{i=1}^N B_i \sigma_i. \quad (29.1)$$

Aquí, σ_i es una variable que representa el estado del espín i -ésimo. Típicamente, el modelo se plantea con dos orientaciones posibles, $\sigma_i = \pm 1$, pero esta elección no es imprescindible. Al igual que en la lección 27, $\sum_{i < j}$ indica la doble sumatoria sobre todos los espines, sin repetición de pares y excluyendo el caso $i = j$. Los coeficientes J_{ij} , usualmente llamados **acoplamientos**, caracterizan la interacción de a pares. Para dos espines i y j “alineados” —es decir, con $\sigma_i = \sigma_j$ — la interacción disminuye la energía si los $J_{ij} > 0$, y viceversa. En el último término, B_i es el valor del campo magnético externo en la posición del espín i -ésimo, y μ es el momento magnético individual.



E. Ising

Originalmente, el modelo de Ising se introdujo para describir la **transición ferromagnética**, un fenómeno crítico que consiste en la aparición espontánea de magnetización permanente en ciertos materiales, al disminuir la temperatura. Los **ferromagnetos**, que se transforman en imanes permanentes para temperaturas suficientemente bajas, incluyen a algunos de los metales más comunes, como el hierro, el níquel y el cobalto, y una amplia variedad de compuestos de estos mismos elementos. Cualitativamente, la transición ferromagnética se atribuye a la competencia entre el “desorden térmico”, dominante a altas temperaturas, y el “orden magnético” inducido por la interacción entre espines que, para ciertos materiales, favorece que

esté alineados unos con otros, dando lugar a una magnetización macroscópica. Tratado en el marco de la Mecánica Estadística, el modelo de Ising incorpora naturalmente estos efectos contrapuestos. La primera *solución exacta* del modelo —es decir, el primer cálculo explícito de la función de partición de un sistema con una energía como en la ecuación 29.1— fue presentada por Ernst Ising en su tesis doctoral de 1924.

La posibilidad de calcular exactamente la función de partición en un modelo tipo Ising depende de manera crucial de las propiedades topológicas del sistema de espines, implícitas en la forma de los acoplamientos J_{ij} . De hecho, son muy pocos los casos en que el cálculo puede llevarse a cabo. El caso resoluble que vamos a estudiar aquí —el mismo considerado por Ising en su tesis— es un arreglo unidimensional de espines, en que cada uno de ellos interactúa con sus dos vecinos más próximos. La constante de acoplamiento se toma positiva e igual para todos los pares de vecinos próximos —de modo que, desde el punto de vista energético, se favorece la alineación entre espines— y se considera

un campo magnético espacialmente homogéneo. Como función de las variables σ_i , la energía total vale

$$\epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (29.2)$$

donde el índice i recorre ordenadamente el arreglo de espines. Para simplificar el cálculo, supondremos que el sistema tiene condiciones de borde periódicas, de modo que asociamos la variable σ_{N+1} con σ_1 . En otras palabras, estamos suponiendo que el arreglo de espines forma un anillo.

Por una cuestión de conveniencia operacional, reescribimos 29.2 en la forma

$$\epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{\mu B}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}), \quad (29.3)$$

más simétrica respecto de las variables σ_i y σ_{i+1} . La función de partición canónica

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp[-\beta \epsilon(\sigma_1, \dots, \sigma_N)]$$

puede escribirse

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-\beta \epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} \cdots T_{\sigma_{N-1} \sigma_N} T_{\sigma_N \sigma_1}, \quad (29.4)$$

donde introdujimos los factores

$$T_{\sigma_i \sigma_{i+1}} = \exp \left[\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta \frac{\mu B}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (29.5)$$

para cada $i = 1, 2, \dots, N$. Los cuatro valores de $T_{\sigma_i \sigma_{i+1}}$ que obtenemos para cada combinación de σ_i y σ_{i+1} pueden arreglarse en forma de matriz,

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} T_{+1,+1} & T_{+1,-1} \\ T_{-1,+1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+\mu B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu B)} \end{pmatrix}, \quad (29.6)$$

a la que llamamos **matriz de transferencia**.

La ventaja de introducir la matriz $\mathcal{T}$ reside en que el último miembro en la ecuación 29.4 se interpreta como un producto iterado de $\mathcal{T}$ por sí misma. Para realizar el cálculo en detalle, consideremos en primer lugar la suma sobre la variable σ_N , que afecta solamente a los últimos dos factores en el producto de los elementos $T_{\sigma_i} T_{\sigma_{i+1}}$. Aplicando la definición de producto de matrices, tenemos

$$\sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_{N-1} \sigma_N} T_{\sigma_N \sigma_1} = T_{\sigma_{N-1} \sigma_1}^{(2)} \quad (29.7)$$

donde $T_{\sigma_{N-1} \sigma_1}^{(2)}$ no es otra cosa que el elemento de índices $\{\sigma_{N-1}, \sigma_1\}$ de $\mathcal{T}^2$, el cuadrado de la matriz de transferencia. Si ahora hacemos la suma sobre σ_{N-1} , tendremos

$$\sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} T_{\sigma_{N-2} \sigma_{N-1}} T_{\sigma_{N-1} \sigma_1}^{(2)} = T_{\sigma_{N-2} \sigma_1}^{(3)}, \quad (29.8)$$

que equivale al elemento de índices $\{\sigma_{N-2}, \sigma_1\}$ de $\mathcal{T}^3$. Realizando sucesivamente las sumas sobre $\sigma_{N-2}, \sigma_{N-3}, \dots, \sigma_3, \sigma_2$ llegamos a que

$$Z(\beta) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} T_{\sigma_1\sigma_1}^{(N)}, \quad (29.9)$$

donde $T_{\sigma_1\sigma_1}^{(N)}$ es uno de los dos elementos en la diagonal de la matriz $\mathcal{T}^N$. Vemos entonces que la función de partición coincide con la *traza* (suma de los elementos diagonales) de $\mathcal{T}^N$:

$$Z(\beta) = \text{Tr } \mathcal{T}^N. \quad (29.10)$$

Para obtener la forma explícita de $Z(\beta)$ evocamos algunos lejanos recuerdos del Álgebra Lineal. En primer lugar, la traza de una matriz es igual a la suma de sus autovalores. En segundo lugar, los autovalores de la matriz $\mathcal{T}^N$ son las potencias N -ésimas de los de la matriz $\mathcal{T}$. Por lo tanto, si λ_1 y λ_2 son los autovalores de $\mathcal{T}$, que pueden calcularse inmediatamente a partir de 29.6, tendremos

$$Z(\beta) = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (29.11)$$

En el límite termodinámico, $N \rightarrow \infty$, el único término que contribuye a la función de partición es el que corresponde al autovalor más grande. Explícitamente:

$$Z(\beta) = \left[\exp(\beta J) \cosh(\beta \mu B) + \sqrt{\exp(-2\beta J) + \exp(2\beta J) \sinh^2(\beta \mu B)} \right]^N, \quad (29.12)$$

lo que completa el cálculo de la función de partición.

Habiendo obtenido $Z(\beta)$, podemos calcular las cantidades termodinámicas del sistema de Ising siguiendo los procedimientos usuales. Por ejemplo, la magnetización –dada como el valor medio del momento magnético total– es

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{N\mu \sinh(\beta \mu B)}{\sqrt{\exp(-4\beta J) + \sinh^2(\beta \mu B)}}, \quad (29.13)$$

mientras que la susceptibilidad magnética vale

$$\chi_M = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = \beta N \mu^2 \exp(2\beta J), \quad (29.14)$$

que satisface la ley de Curie, $\chi_M \propto 1/kT$, para grandes temperaturas (véase 8.8).

De la ecuación 29.13 vemos que, cuando $B = 0$, la magnetización se anula cualesquiera sean los otros parámetros, y para toda temperatura. Concluimos entonces que, en el modelo de Ising unidimensional, *no existe* una fase ferromagnética, es decir, un rango de (bajas) temperaturas donde el sistema desarrolla magnetización espontáneamente. En ese sentido, este sistema no provee un modelo adecuado para la transición ferromagnética.

En 1944, Lars Onsager consiguió extender el método de la matriz de transferencia a una red cuadrada bidimensional con condiciones periódicas de contorno y campo externo nulo, logrando mostrar que, en este caso, sí existe una temperatura crítica T_c tal que la magnetización se anula para $T > T_c$

y es diferente de cero para temperaturas más bajas. Es interesante mencionar que, ya en 1936, Rudolf Peierls había predicho sobre la base de argumentos esencialmente topológicos que el modelo de Ising en dos dimensiones debía presentar una fase ferromagnética a temperatura positiva. Si bien la solución de Onsager es analítica, su comportamiento cerca de la temperatura crítica puede obtenerse solo de forma aproximada. En $T = T_c$, tanto la magnetización como la energía son funciones continuas de la temperatura –como, de hecho, sugieren los resultados experimentales sobre ferromagnetos reales. El calor específico, mientras tanto, se comporta como

$$C \approx -0,49Nk \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|, \quad (29.15)$$

exhibiendo una divergencia logarítmica que no concuerda con los experimentos. Una descripción teórica cuantitativamente aceptable de la transición ferromagnética en sistemas reales requiere utilizar técnicas avanzadas de cálculo, generalmente computacional, y escapa a los escasos resultados exactos disponibles para la clase de modelos de Ising.

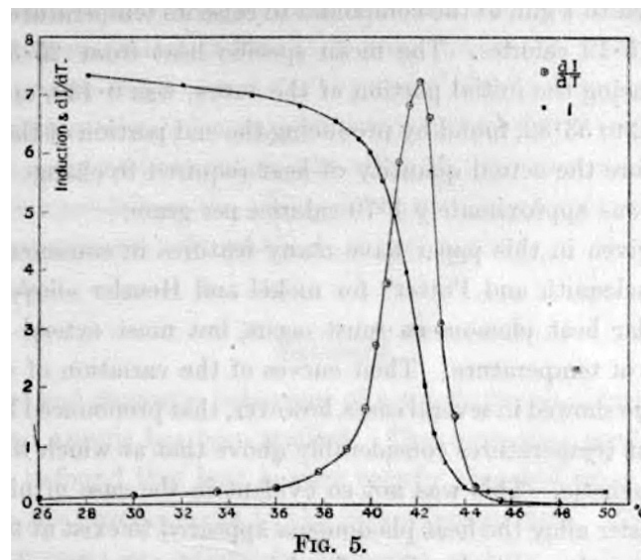


Figura 29.1: Medición experimental clásica de la transición ferromagnética en el arseniuro de manganeso (MnAs). Los puntos blancos y negros muestran, respectivamente, el calor específico y la magnetización como función de la temperatura (L. F. Bates, *The specific heats of ferromagnetic substances*, Proc. Roy. Soc. London A **117**, 680, 1928).

30. Teoría de campo medio para el modelo de Ising

Las teorías de campo medio constituyen una clase de modelos para sistemas de partículas interactuantes, en los que el efecto de las interacciones sobre cada partícula se aproxima por la acción de una magnitud colectiva, calculada como un promedio convenientemente elegido sobre todo el sistema. Esta magnitud colectiva es, justamente, el **campo medio**. Los detalles de la formulación de una teoría de este tipo dependen fuertemente del sistema bajo estudio. En otras palabras, dado un sistema de partículas interactuantes, no existe una regla general para elegir el campo medio que define la aproximación. En nuestro curso, vamos a presentar dos ejemplos de este tipo de formulación. Aprovechando el contenido de la lección anterior, el primer ejemplo se refiere al modelo de Ising.

Supongamos que tenemos un sistema de N espines de momento magnético μ donde cada espín interactúa con z vecinos, con el mismo acoplamiento ferromagnético $J > 0$ para todos los pares. Teniendo en cuenta que la magnetización del sistema es $M = \mu N \langle \sigma \rangle$, donde $\langle \sigma \rangle$ es el valor medio estadístico de la variable σ_i (para cualquier i), nuestra *aproximación de campo medio* va a consistir en reemplazar a las variables σ_j de los espines que interactúan con cada espín i por $\langle \sigma \rangle$, es decir, por $M/\mu N$. En la energía del sistema, ecuación 29.1, esta elección corresponde al siguiente reemplazo para el término de interacciones:

$$\sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j \longrightarrow \frac{JzM}{2\mu N} \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (30.1)$$

El prefactor $1/2$ tiene en cuenta que la interacción de cada par de espines debe contabilizarse solo una vez. Además, tomamos $J_{ii} = 0$ para todo i . En esta aproximación, la energía resulta ser

$$\epsilon(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = -\frac{JzM}{2\mu N} \sum_{i=1}^N \sigma_i - \mu B \sum_{i=1}^N \sigma_i = -\left(\frac{JzM}{2\mu N} + \mu B\right) \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (30.2)$$

donde hemos supuesto que el campo magnético externo B es el mismo para todos los espines. Esta forma aproximada para la energía del sistema de espines tiene la ventaja de que se separa en contribuciones independientes para cada espín. La desventaja es que incluye una cantidad, la magnetización M , cuyo valor no conocemos *a priori*. Como veremos inmediatamente, vamos a obtener M como resultado de una *condición de autoconsistencia*. Este tipo de condición es característico de todas las aproximaciones de campo medio.

A partir de 30.2, calculamos la función de partición sumando sobre los dos valores posibles de cada variable σ_i . El resultado es completamente análogo a 8.5:

$$Z(\beta) = \left(2 \cosh \left[\beta \left(\frac{JzM}{2\mu N} + \mu B \right) \right] \right)^N. \quad (30.3)$$

A continuación, calculamos la magnetización:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \mu N \tanh \left[\beta \left(\frac{JzM}{2\mu N} + \mu B \right) \right]. \quad (30.4)$$

Esta es la ecuación que debe satisfacer M para que nuestro cálculo resulte *autoconsistente*. Lamentablemente, no se puede resolver en forma exacta, así que vamos a tratarla semicuantitativamente.

Reintroduciendo el valor medio de la variable de espín, $\langle \sigma \rangle = M/\mu N$, la ecuación de autoconsistencia 30.4 equivale a

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left[\beta \left(\frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle + \mu B \right) \right]. \quad (30.5)$$

Para explorar las soluciones de esta ecuación, vamos a graficar ambos miembros de la igualdad como funciones de $\langle \sigma \rangle$. El de la izquierda es simplemente la función identidad. El de la derecha es una función que depende paramétricamente de la temperatura.

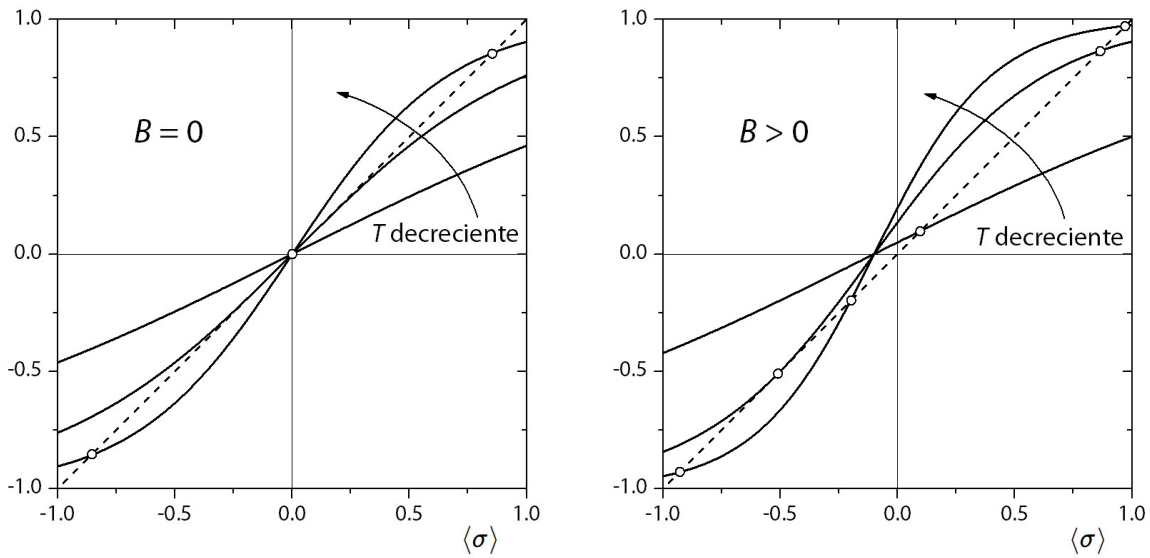


Figura 30.1: Representación gráfica de las funciones de $\langle \sigma \rangle$ en cada miembro de la ecuación 30.5. La línea recta punteada corresponde a la función identidad (miembro izquierdo) y las curvas llenas a la tangente hiperbólica (miembro derecho) para tres valores de la temperatura. Las soluciones de la ecuación están dadas por las intersecciones de cada curva con la identidad, indicadas con círculos. Izquierda: en ausencia de campo magnético; derecha: con campo positivo.

Consideremos primero el caso en que no hay campo externo: $B = 0$. En el panel izquierdo de la figura 30.1 representamos las dos funciones para tres valores de β en este caso. La tangente hiperbólica es una función sigmoide —es decir, con forma de escalón suave, simétrica respecto del origen— cuya pendiente aumenta a medida que la temperatura decrece. Para temperaturas suficientemente grandes, la única intersección con la diagonal ocurre en $\langle \sigma \rangle = 0$, que corresponde a magnetización nula. Sin embargo, al bajar la temperatura, existe un **punto crítico**[†] en el cual la pendiente de la curva en el origen se hace igual a uno. Para temperaturas menores, subsiste la solución $\langle \sigma \rangle = 0$ pero se agregan dos soluciones adicionales, simétricas respecto del cero, que se acercan asintóticamente a $\langle \sigma \rangle = \pm 1$ cuando $T \rightarrow 0$. Recordando que $\tanh x \approx x$ para $|x| \ll 1$, obtenemos inmediatamente

[†]Hay tantas definiciones de “punto crítico” como autores que las propusieron. En el presente contexto, un punto crítico está asociado con un cambio en el número de soluciones de una ecuación al variar un parámetro —en nuestro caso, al variar β en 30.5. Por regla general, un cambio en el número de soluciones viene acompañado por un cambio en su estabilidad (ver más abajo).

la temperatura crítica, por debajo de la cual tenemos tres soluciones:

$$kT_c = \frac{Jz}{2}. \quad (30.6)$$

La existencia de un par de soluciones con $\langle \sigma \rangle \neq 0$ para $T < T_c$ es indicativa de que la aproximación de campo medio del modelo de Ising predice una transición ferromagnética, es decir, la aparición espontánea de magnetización para temperaturas bajas como producto de la interacción con acoplamiento positivo entre espines. Estrictamente, sería necesario probar que las soluciones corresponden a estados termodinámicos estables. Esta prueba requiere desarrollar una teoría de la respuesta del sistema ante fluctuaciones que lo alejen del equilibrio termodinámico, en la cual no vamos a entrar aquí. Tal teoría permite mostrar que las dos soluciones con $\langle \sigma \rangle \neq 0$ son efectivamente estables. En cuanto a la solución $\langle \sigma \rangle = 0$, es estable para $T > T_c$ y se desestabiliza en el punto crítico, de modo que para $T < T_c$ es inestable. La simetría de las soluciones para cada valor de la temperatura, por otro lado, está directamente asociada con la isotropía del sistema (en ausencia de campo magnético externo). Para cada dirección del espacio, por debajo de la temperatura crítica, las soluciones con cada signo de $\langle \sigma \rangle$ son mutuamente "equivalentes". Pregunta para reflexionar bajo el sol primaveral: en un experimento en que se observa la aparición de magnetización espontánea al bajar la temperatura, ¿qué determina su orientación?

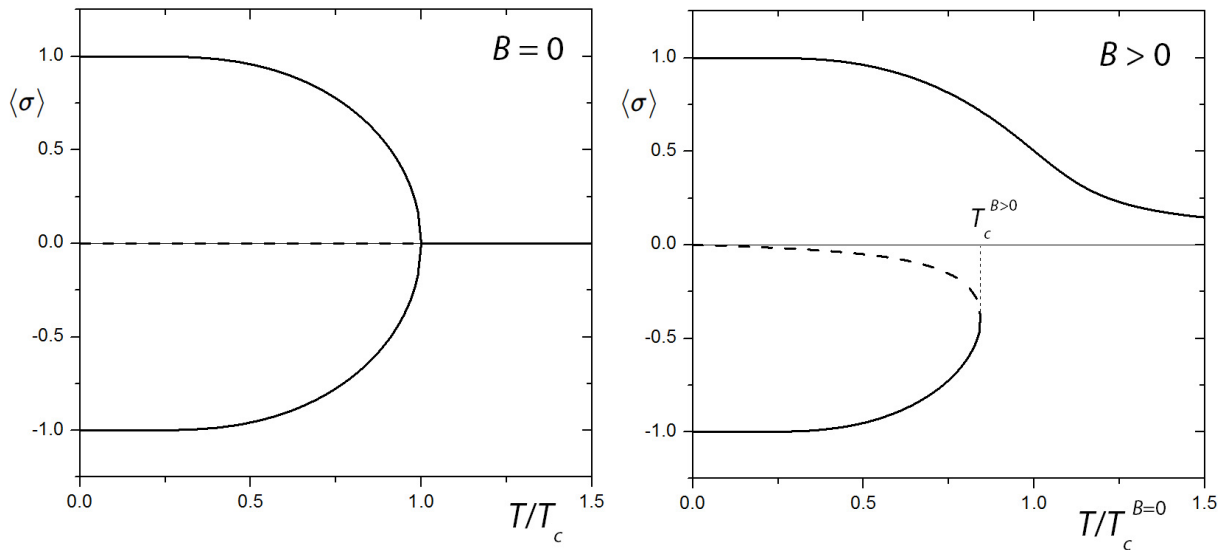


Figura 30.2: Soluciones de la ecuación 30.5 para $\langle \sigma \rangle$ como función de la temperatura, en ausencia (izquierda) y presencia (derecha) de campo magnético, calculadas numéricamente. Las soluciones estables e inestables están representadas con líneas llenas y punteadas, respectivamente. En el eje horizontal de ambos gráficos, la temperatura está normalizada por el valor crítico para $B = 0$, dado por 30.6. Con $B > 0$, la temperatura crítica es menor que con $B = 0$.

En el panel izquierdo de la figura 30.2 están graficadas las soluciones de 30.5 para $\langle \sigma \rangle$ como función de la temperatura, con $B = 0$. Nótese la forma abrupta en que la magnetización crece justo por debajo de $T = T_c$. Este comportamiento es típico de la transición ferromagnética en sistemas reales, aunque las condiciones experimentales pueden "suavizar" el crecimiento observado (ver figura 29.1). Realizando un desarrollo de la ecuación 30.5 alrededor de $\langle \sigma \rangle = 0$ y $T = T_c$ encontramos que, para

$T \lesssim T_c$, la magnetización se comporta como

$$M \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (30.7)$$

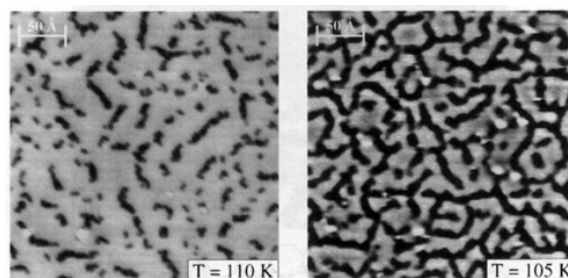
como función de la temperatura. En la jerga de los fenómenos críticos, se dice que $1/2$ es el **exponente crítico** de la magnetización del modelo de Ising en la aproximación de campo medio (para campo cero).

Cuando $B \neq 0$, se rompe la isotropía del sistema y su comportamiento es cualitativamente distinto. En el panel derecho de la figura 30.1 vemos que, aun para temperaturas altas, siempre hay una solución con magnetización positiva (si $B > 0$). Naturalmente, esta magnetización está inducida en el material por el campo magnético externo, y es análoga a la que estudiamos en las lecciones 5 y 8 en ausencia de interacciones. Puede verse que la correspondiente solución es siempre estable. A medida que la temperatura decrece y el efecto combinado del campo externo y las interacciones ferromagnéticas se vuelve más importante, la magnetización asociada a esta solución aumenta. Si la temperatura sigue bajando, existe un valor crítico –menor que el correspondiente a la transición ferromagnética en ausencia de campo– para el cual “se crean” dos soluciones de magnetización negativa, una estable y la otra inestable (ver figura 30.2, panel derecho). La existencia de una solución estable con magnetización negativa es consecuencia directa de las interacciones ferromagnéticas entre espines, que hacen posible que se orienten colectivamente en sentido opuesto al campo externo. La teoría que describe la respuesta del sistema a fluctuaciones de sus parámetros de control, sin embargo, permite demostrar que esta solución es, en un sentido preciso, “menos estable” que la de magnetización positiva, de forma que esta última es “preferida” por el sistema. En este caso, la solución con magnetización opuesta al campo se denomina **metaestable**.

31. Adsorción de partículas interactuantes

Como segunda aplicación de la aproximación de campo medio, en esta lección vamos a estudiar un modelo para un sistema de partículas adsorbidas sobre una superficie, muy similar al que ya analizamos en la lección 15. La diferencia con aquel sistema reside en que las partículas adsorbidas ahora interactúan entre sí.

Concretamente, estamos interesados en modelar una clase bien conocida de experimentos de adsorción, en los que la superficie de un metal noble –típicamente, platino– se pone en contacto con un gas de moléculas formadas por dos átomos de la misma especie –por ejemplo, oxígeno (O_2). Al acercarse lo suficiente a la superficie, debido a su interacción con los átomos del metal, las moléculas de oxígeno se disocian, es decir,



los dos átomos que forman cada molécula se separan, y son adsorbidos independientemente uno del otro. Una vez adsorbidos, los átomos de oxígeno interactúan con la superficie metálica. Como consecuencia de la interacción átomo-superficie, la estructura cristalina del material se deforma levemente en las vecindades de cada átomo. Esta deformación, a su vez, tiene un efecto sobre otros átomos adsorbidos cercanos, que se manifiesta como una **fuerza efectiva** de atracción entre los átomos. Suele decirse que se trata de una interacción efectiva *mediada* por la superficie. La interacción atractiva entre los átomos adsorbidos da lugar a una distribución heterogénea sobre la superficie metálica, con formación de estructuras tipo “islas” o patrones laberínticos. En la figura adjunta (Zambelli *et al.*, *Nature* **390**, 495, 1997) se muestran dos fotografías de resolución atómica en un experimento de adsorción de O_2 en Pt(1,1,1), tomadas a temperaturas diferentes. Las zonas oscuras corresponden a los sitios de red ocupados por átomos adsorbidos.

En la adsorción de partículas no interactuantes, como las que consideramos en la lección 15, el estado de cada partícula adsorbida queda caracterizado por la energía de adsorción $-\epsilon_A$, una cantidad negativa (respecto del “cero de energías” de las partículas en la atmósfera) cuyo módulo corresponde a la energía mínima que debe entregarse a una partícula adsorbida para desorberla. Cuando las partículas adsorbidas interactúan, hay una contribución adicional en la energía de adsorción, asociada a la interacción. Si la interacción es atractiva, la contribución a $-\epsilon_A$ es negativa. Sin embargo, esta contribución depende fuertemente de la configuración de las partículas en cada región de la superficie: la energía de una dada partícula adsorbida cambia según la distribución del resto de las partículas en su entorno. Un cálculo detallado de la estadística del sistema requeriría entonces analizar cada posible configuración de partículas adsorbidas, y poder evaluar la energía asociada a cada una de ellas.

Recurriendo a una aproximación de campo medio, vamos a suponer que el efecto de la distribución local de los átomos adsorbidos puede describirse especificando solamente cuánto vale el cubrimiento de la superficie, es decir, la fracción η de sitios ocupados por partículas en todo el sistema (ver

lección 15). En otras palabras, estamos reemplazando el efecto de los átomos adsorbidos en cada entorno de la superficie por un “campo medio” dado por el cubrimiento global. Cuantitativamente, representamos el efecto de la interacción atractiva entre los átomos adsorbidos proponiendo una energía de adsorción dependiente del cubrimiento η , tanto más negativa cuanto mayor es η , por ejemplo

$$-\varepsilon_A = -\varepsilon_0 - a\eta. \quad (31.1)$$

La energía de adsorción vale $-\varepsilon_0$ cuando la interacción puede despreciarse –por ejemplo, cuando $\eta \approx 0$. El coeficiente positivo a mide la intensidad de la interacción, y aquí supondremos que es una constante.

Dada esta hipótesis para la forma de la energía de adsorción y suponiendo que η es una variable cuyo valor se ajusta autoconsistentemente, como la magnetización en la lección anterior, repetimos el cálculo de la lección 15 dentro de la misma formulación estadística: suponemos que la superficie es un sistema en contacto con un baño térmico y de partículas –la atmósfera– que fija la temperatura T y el potencial químico μ . Si la atmósfera puede considerarse como un gas ideal, μ puede expresarse a su vez en función de la presión P y la temperatura. El número medio de partículas adsorbidas se calcula como en 15.3, y el cubrimiento resulta ser

$$\eta = \frac{1}{1 + P_A(T, \eta)/P}, \quad (31.2)$$

con

$$P_A(T, \eta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_0 + a\eta)/kT} (kT)^{5/2}. \quad (31.3)$$

La ecuación 31.2 es análoga a 15.6, solo que ahora no nos da una forma explícita del cubrimiento. De hecho, se trata de la ecuación de autoconsistencia que tenemos que resolver para encontrar η como función de la temperatura, la presión y el resto de los parámetros del sistema.

La figura 31.1 representa la solución de este problema, obtenida numéricamente, como función de la presión y para un dado valor de la temperatura, $kT = 0,2a$. El gráfico en el panel de la izquierda, análogo a los de la figura 30.1 para el modelo de Ising, muestra las soluciones de 31.2 como intersecciones de las funciones en cada miembro de la ecuación, para tres valores de P . En el panel de la derecha, análogo a la figura 30.2, tenemos las soluciones para η como función de la presión.

Cuando la presión es baja, hay una única solución, correspondiente –como era de esperarse– a cubrimiento pequeño. A medida que la presión aumenta, tampoco inesperadamente, esta solución se desplaza de manera monótona hacia cubrimientos mayores. Sin embargo, a una presión crítica P_{c1} aparece abruptamente un par de nuevas soluciones, correspondientes a un valor de η mucho más alto. Este fenómeno crítico es completamente análogo al observado en el modelo de Ising con campo magnético diferente de cero, al disminuir la temperatura (panel derecho de la figura 30.2). Para presiones más altas, las soluciones de máximo y mínimo cubrimiento siguen aumentando, mientras que la intermedia decrece. Esta solución intermedia se aproxima progresivamente a la de mínimo cubrimiento, hasta que ambas “chocan” y “se aniquilan” a una presión crítica P_{c2} . El fenómeno

crítico de aniquilación de las dos soluciones es cualitativamente el mismo que el de creación en P_{c1} , aunque la aparición de las dos nuevas soluciones ocurre ante variaciones de la presión en sentidos opuestos. Para presiones más altas, $P > P_{c2}$, sólo subsiste la solución de alto cubrimiento.

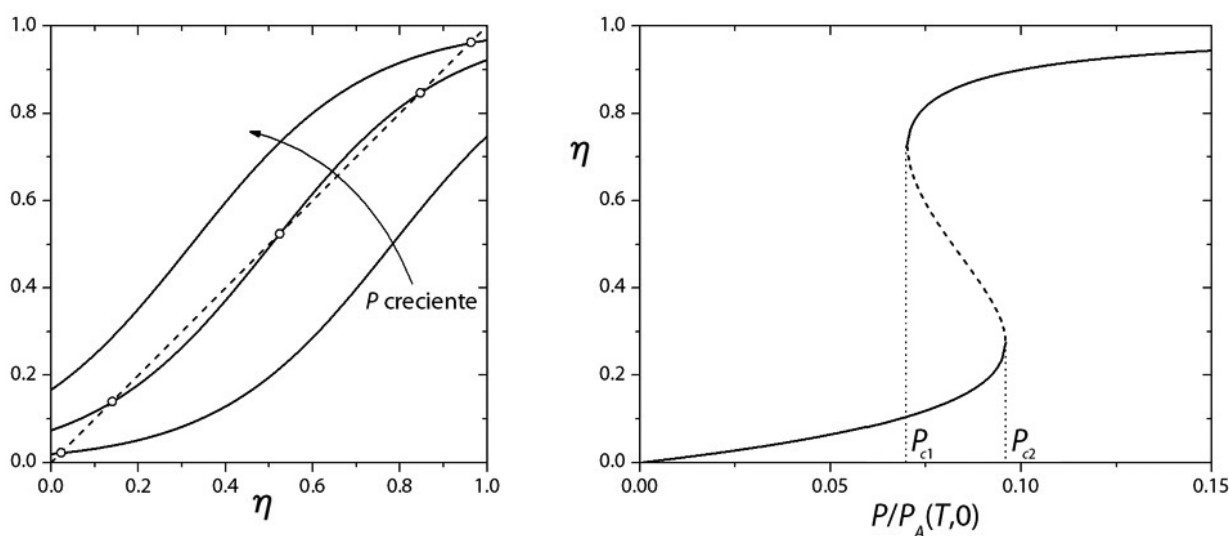


Figura 31.1: Izquierda: Representación gráfica de las funciones de η en la ecuación 31.2, para temperatura fija $kT = 0,2 a$. La línea punteada corresponde a la función identidad y las curvas llenas a la función del miembro derecho, para tres valores de la presión. Los círculos indican las soluciones de la ecuación para cada valor de la presión. Derecha: Solución numérica de 31.2 para η como función de la presión, con los mismos parámetros que en el panel izquierdo. Las curvas llenas corresponden a soluciones estables, y la punteada a una solución inestable.

Una teoría para la respuesta de este sistema ante fluctuaciones que lo apartan del equilibrio termodinámico permite mostrar que, en el intervalo de presiones en que existen tres soluciones para el cubrimiento, $P_{c1} < P < P_{c2}$, las dos soluciones con valores extremos de η son estables, mientras que la intermedia es inestable. La existencia de este intervalo de **biestabilidad** es la causa directa de la formación de estructuras espaciales como las que se muestran en la fotografía al inicio de esta lección, donde alternan áreas de bajo y alto cubrimiento. Naturalmente, como las variables espaciales no están incluidas en la aproximación de campo medio, la formación de estructuras escapa a nuestra descripción. Sin embargo, aun esta teoría tan simplificada es capaz de predecir la coexistencia de dos fases con valores diferentes del cubrimiento, compatible con las observaciones experimentales.

En este punto, no debería pasar desapercibida la profunda analogía de comportamiento entre el sistema que acabamos de tratar y el gas de van der Waals, que describimos sucintamente en la lección 28. A la misma clase pertenece también el modelo de Ising en campo medio con campo magnético externo diferente de cero, que sobrevolamos al final de la lección anterior. En los tres sistemas tenemos rangos del parámetro de control (la presión en el problema de adsorción y en el gas de van der Waals, y la temperatura en el modelo de Ising) en los cuales coexisten tres estados termodinámicos, dos de ellos estables y uno intermedio inestable. Estos rangos de biestabilidad están limitados por puntos críticos en los que aparecen o desaparecen simultáneamente dos soluciones para el equilibrio termodinámico, una estable y otra inestable. En la teoría de fenómenos críticos, tal

comportamiento caracteriza a las **bifurcaciones tangentes**, también conocidas como **de punto de ensilladura** (*saddle-node*, en inglés).

El comportamiento crítico asociado a las bifurcaciones tangentes es propio de los sistemas termodinámicos que sufren transiciones de fase de primer orden. Su presencia en una amplia clase de sistemas no relacionados desde el punto de vista de su naturaleza física es una evidencia de la **universalidad** de esta fenomenología. El modelo de Ising con campo nulo, por su lado, pertenece a otra **clase de universalidad**. Como vimos en la lección anterior, como consecuencia de la isotropía del sistema cuando el campo es nulo, el fenómeno que tiene lugar a la temperatura crítica consiste en la creación de dos estados estables simétricos, de magnetización diferente de cero, acompañada por la desestabilización del estado de magnetización nula. Este tipo de fenómeno crítico es llama **bifurcación de horquilla** o **tenedor** (*pitchfork*, en inglés), y define una clase de universalidad menos común que la de la bifurcación tangente, ya que su aparición requiere condiciones de mayor simetría. En el contexto termodinámico, a esta clase de universalidad pertenecen las transiciones de fase de segundo orden.

32. Brevísima introducción a la Estadística de los sistemas fuera de equilibrio

La formulación de una descripción estadística para sistemas que, en escalas macroscópicas, no se hallan en equilibrio termodinámico, requiere apartarse sustancialmente de la teoría que hemos desarrollado hasta el momento. A fin de cuentas, el único elemento relevante que subsiste al pasar de la Mecánica Estadística de equilibrio a una formulación fuera de equilibrio es la probabilidad de observar al sistema bajo estudio en cada uno de sus estados accesibles. Esta probabilidad, sin embargo, es ahora una cantidad dependiente del tiempo, $p_\omega(t)$. El problema básico de la Estadística fuera de equilibrio consiste en formular y resolver la evolución temporal de $p_\omega(t)$ para cada estado del sistema. Como veremos en seguida, describir la evolución de $p_\omega(t)$ requiere especificar también la probabilidad con que el sistema “salta” de un estado a otro.

La Estadística fuera de equilibrio no cuenta con un principio rector equivalente a la maximización de la entropía –que, en el caso de la Mecánica Estadística de equilibrio, es la base del vínculo con la descripción macroscópica. Puede decirse que la inexistencia de un principio de este tipo es un inconveniente no menor, ya que le resta formalidad a la teoría. Sin embargo, desde el punto de vista operacional, esta “falencia” implica una ventaja enorme: la colección de estados sobre los que evoluciona el sistema ya no está dada necesariamente por sus microestados mecánicos. A través de un par de ejemplos, vamos a ver que en la Estadística fuera de equilibrio es el/la usuari@ quien elige qué estados tener en cuenta, de acuerdo al nivel de descripción que haya seleccionado para trabajar. La validez de cada elección, como siempre, será provista por la comparación de las predicciones de la teoría con los resultados empíricos.

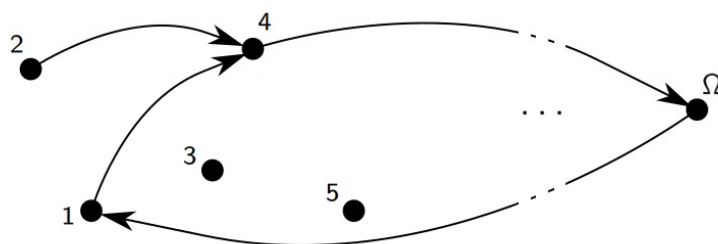


Figura 32.1: La Estadística fuera de equilibrio concibe la evolución de un sistema como una secuencia aleatoria de transiciones entre sus estados accesibles. El objetivo de la teoría es determinar cómo depende del tiempo la probabilidad de que el sistema se encuentre en cada estado.

Como adelantamos, la pregunta básica que nos hacemos en la Estadística fuera de equilibrio es cómo varía en el tiempo la probabilidad de que un sistema ocupe cada uno de sus estados accesibles. A continuación vamos a proponer una formulación matemática para responder esta pregunta –no completamente general, pero de amplia aplicabilidad. La probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado ω a tiempo $t + \Delta t$, $p_\omega(t + \Delta t)$, consiste en una suma de contribuciones provenientes

de todas las transiciones posibles desde los estados ω' que el sistema podía ocupar a tiempo t . Estas contribuciones están dadas por el producto de la probabilidad $p_{\omega'}(t)$ y la **probabilidad de transición**[†] de ω' a ω en el lapso Δt , a la que denotamos $\Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega)$. Concretamente, teniendo en cuenta que los eventos de ocupación de cada estado accesible ω' a un dado tiempo son mutuamente excluyentes, podemos escribir

$$p_{\omega}(t + \Delta t) = \sum_{\omega'} \Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega) p_{\omega'}(t), \quad (\omega = 1, 2, \dots, \Omega), \quad (32.1)$$

donde la suma corre sobre todos los estados accesibles al sistema, $\omega' = 1, 2, \dots, \Omega$ (incluso ω). La probabilidad $\Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega)$ podría ser una cantidad dependiente del tiempo al cual ocurre la transición. Esta dependencia, sin embargo, no tiene efecto en el resultado final de nuestro análisis, de modo que no es necesario indicarla explícitamente. Notemos que la evolución dada por 32.1 conserva la normalización de la probabilidad, $\sum_{\omega} p_{\omega}(t + \Delta t) = \sum_{\omega} p_{\omega}(t) = 1$ si se cumple

$$\sum_{\omega} \Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega) = 1. \quad (32.2)$$

Esta condición expresa, para cada estado de salida ω' , la normalización de las probabilidades de transición respecto de los posibles estados de llegada ω .

Consideremos ahora la ecuación 32.1 en el límite $\Delta t \rightarrow 0$. Por un lado, el miembro de la izquierda se convierte en $p_{\omega}(t) + \dot{p}_{\omega}(t)\Delta t$. El límite queda bien definido si, en el miembro de la derecha, las probabilidades de transición para $\omega' \neq \omega$ pueden escribirse como

$$\Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega) = W(\omega' \rightarrow \omega)\Delta t, \quad (32.3)$$

es decir, si suponemos que son proporcionales al intervalo Δt . La cantidad $W(\omega' \rightarrow \omega)$ se llama **frecuencia** (o **probabilidad por unidad de tiempo**) de transición del estado ω' al estado ω . Nótese que, efectivamente, $W(\omega' \rightarrow \omega)$ tiene unidades de t^{-1} . Mientras tanto, para satisfacer la normalización 32.2, la probabilidad de que el sistema permanezca en el mismo estado ω' debe ser

$$\Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega') = 1 - \sum_{\omega \neq \omega'} \Pi_{\Delta t}(\omega' \rightarrow \omega) = 1 - \Delta t \sum_{\omega \neq \omega'} W(\omega' \rightarrow \omega). \quad (32.4)$$

Reordenando apropiadamente estas expresiones y reemplazando en 32.1, instructivo cálculo que se recomienda realizar en detalle, obtenemos

$$\dot{p}_{\omega}(t) = \sum_{\omega'} [W(\omega' \rightarrow \omega) p_{\omega'}(t) - W(\omega \rightarrow \omega') p_{\omega}(t)]. \quad (32.5)$$

Esta es un sistema de Ω ecuaciones diferenciales para las probabilidades $p_{\omega}(t)$, cuya solución requiere especificar las frecuencias de transición $W(\omega' \rightarrow \omega)$, y condiciones iniciales $p_{\omega}(0)$. Cada una de estas ecuaciones describe la evolución de $p_{\omega}(t)$ como la combinación de contribuciones positivas (términos de **ganancia**), provenientes de las transiciones hacia el estado ω en cuestión, y contribuciones negativas (términos de **pérdida**), correspondientes a las transiciones que “extraen probabilidad” desde ω y la “depositan” en otros estados. Los términos de pérdida son todos proporcionales a $p_{\omega}(t)$, que puede sacarse como factor común de la sumatoria sobre ω' .

[†]En la formulación de la Estadística fuera de equilibrio, se supone que las probabilidades de transición son datos del problema, que caracterizan al sistema bajo estudio.

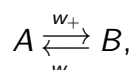


A. A. Markov

El sistema de ecuaciones 32.5 recibe, en conjunto, el nombre de **ecuación maestra**. La ecuación maestra provee una descripción estadística muy general para la evolución de todo tipo de sistemas –no necesariamente de origen físico. Sin embargo esta formulación no está exenta de suposiciones. La principal hipótesis implícita en 32.5 es que la evolución de las probabilidades $p_w(t)$ a cada tiempo t está completamente determinada por el valor de esas probabilidades a ese mismo tiempo. En otras palabras, la ecuación maestra descarta cualquier dependencia de la *historia previa* del sistema. Una sucesión de eventos donde la probabilidad de que cada uno de ellos ocurra depende solamente de la probabilidad del evento inmediato anterior se llama **cadena de Markov**. En el límite de

tiempo continuo, tal sucesión de eventos se transforma en un **proceso estocástico markoviano**. Este modelo fundacional fue propuesto por el matemático Andrei Andreievich Markov en 1906.

Las ecuaciones en el sistema 32.5 son lineales en las probabilidades $p_w(t)$. Esto implica no solo que la solución para una dada condición inicial existe y es única, sino que además puede obtenerse de manera exacta –al menos formalmente. Aquí vamos a analizar una aplicación en un caso muy sencillo. Consideremos la transformación reversible entre dos especies químicas A y B ,



que ya estudiamos en equilibrio termodinámico en la lección 13. La cinética de este proceso químico queda caracterizada especificando las **velocidades de reacción**, $w_{\pm}$, que dan la frecuencia con la que ocurre una transformación entre las especies A y B en cada sentido de la reacción. En otras palabras, para una partícula individual, $w_{\pm}$ dan las frecuencias de transición entre los “estados” A y B . La ecuación maestra 32.5 para las probabilidades de que la partícula se encuentre en cada uno de los dos estados, $p_A(t)$ y $p_B(t)$, es

$$\begin{aligned}\dot{p}_A(t) &= w_- p_B(t) - w_+ p_A(t), \\ \dot{p}_B(t) &= w_+ p_A(t) - w_- p_B(t).\end{aligned}\tag{32.6}$$

Vemos inmediatamente que se conserva la probabilidad, $\dot{p}_A(t) + \dot{p}_B(t) = 0$, de modo que podemos escribir $p_B(t) = 1 - p_A(t)$ para todo tiempo. La ecuación resultante para $p_A(t)$,

$$\dot{p}_A(t) = w_- - w_0 p_A(t)\tag{32.7}$$

donde $w_0 = w_- + w_+$, tiene solución

$$p_A(t) = p_A(0)e^{-w_0 t} + \frac{w_-}{w_0} (1 - e^{-w_0 t}).\tag{32.8}$$

A partir de la condición inicial $p_A(0)$, la probabilidad $p_A(t)$ se acerca exponencialmente al valor asintótico $p_A(\infty) = w_-/w_0$, en una escala de tiempo característica w_0^{-1} . La probabilidad complementaria $p_B(t)$ tiene un comportamiento análogo, acercándose asintóticamente a $p_B(\infty) = w_+/w_0$.

Habiendo encontrado la probabilidad de que una partícula se encuentre en cada uno de los “estados” A y B , podemos pasar ahora a considerar un sistema de N partículas no interactuantes sujetas a la misma reacción química. La probabilidad de que a un tiempo t haya exactamente n_A partículas de tipo A –y, por lo tanto, $n_B = N - n_A$ de tipo B – está dada por la distribución binomial:

$$p_{n_A}(t) = \binom{N}{n_A} p_A(t)^{n_A} p_B(t)^{n_B} = \binom{N}{n_A} p_A(t)^{n_A} [1 - p_A(t)]^{N-n_A}. \quad (32.9)$$

El número medio de partículas de cada especie como función del tiempo es

$$N_A(t) = \sum_{n_A=0}^N n_A p_{n_A}(t) = p_A(t)N, \quad N_B(t) = \sum_{n_B=0}^N n_B p_{n_B}(t) = p_B(t)N. \quad (32.10)$$

En la lección 13, por otro lado, encontramos la relación entre las densidades (o, lo que es lo mismo, entre los números de partículas) de ambas especies en equilibrio termodinámico, dada por la ecuación 13.4. Si pretendiéramos que ese resultado coincidiera con la solución de la ecuación maestra 32.6 para tiempos asintóticamente grandes, debería cumplirse

$$\frac{N_A(\infty)}{N_B(\infty)} = \frac{p_A(\infty)}{p_B(\infty)} = \frac{w_-}{w_+} = \left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{kT}\right). \quad (32.11)$$

Esta relación vincula propiedades del sistema fuera del equilibrio termodinámico –las velocidades de reacción $w_{\pm}$ – con la temperatura, variable termodinámica que caracteriza el equilibrio. Si la energía interna ε_B de la especie B es menor que ε_A , es decir, si $\varepsilon_B - \varepsilon_A < 0$, la ecuación 32.11 predice una aceleración relativa de la reacción en la dirección $A \rightarrow B$ a medida que la temperatura decrece. La relación exponencial con la inversa de la temperatura del cociente w_-/w_+ se llama **ecuación de van’t Hoff**, y se verifica experimentalmente en una amplia clase de procesos químicos.

A partir de 32.9 podemos calcular también la desviación estándar de los números de partículas de cada especie,

$$\sigma_{n_A}(t) = \sigma_{n_B}(t) = \sqrt{N p_A(t) p_B(t)}, \quad (32.12)$$

que tienden asintóticamente a $\sigma(\infty) = \sqrt{N w_+ w_-}/w_0$. Vemos que, a lo largo de la evolución temporal, la desviación estándar es proporcional a $\sqrt{N}$ mientras que los números medios de partículas de cada especie son de orden N . Este comportamiento es análogo al predicho para el valor medio y las fluctuaciones del número de partículas en equilibrio termodinámico, como esbozamos al final de la lección 14.

En la figura 32.2 mostramos, en función del tiempo, los números medios de partículas de cada especie, dados por 32.10, normalizados por N –es decir, las probabilidades $p_A(t)$ y $p_B(t)$ – y la desviación estándar de la ecuación 32.12 normalizada por $\sqrt{N}$. El gráfico corresponde al caso en que, inicialmente, se sabe con certeza que las N partículas pertenecen a la especie A : $p_A(0) = 1$, $p_B(0) = 0$. Además, $w_+ = 10 w_-$, de modo que la reacción química ocurre preferentemente en la dirección $A \rightarrow B$. Esto explica el pequeño valor de $N_A(t)$ para tiempos grandes.

Como en el instante inicial todas las partículas pertenecen a la misma especie, la desviación estándar se anula a $t = 0$. Luego crece y alcanza un máximo cuando se igualan los valores de N_A y N_B . En

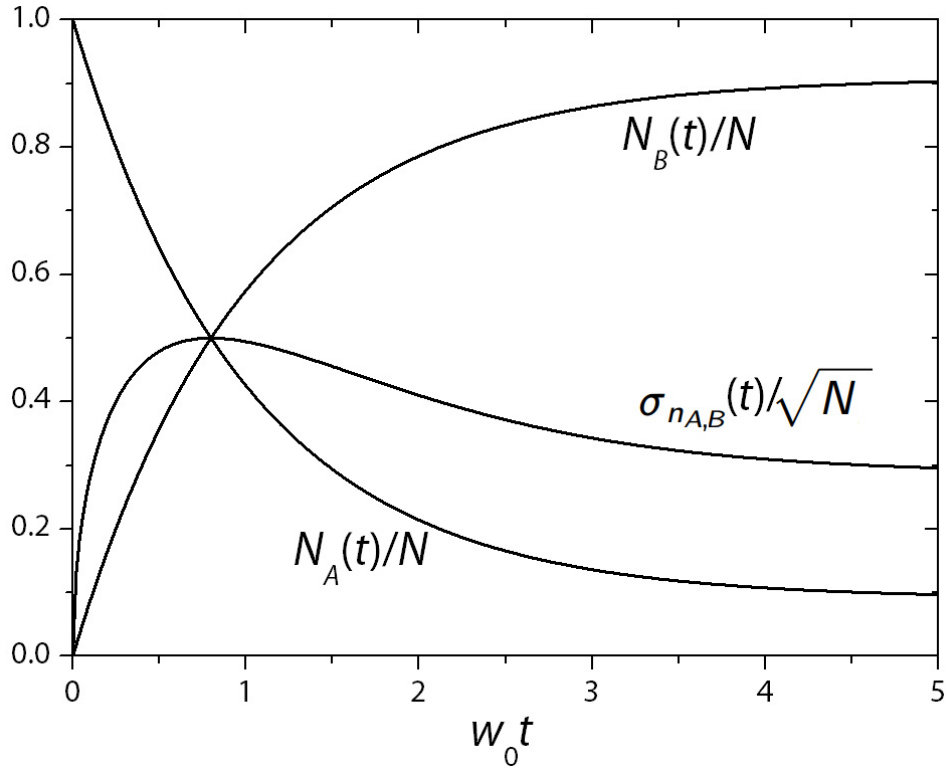


Figura 32.2: Valores medios del número de partículas de cada especie, $N_A(t)$ y $N_B(t)$, y su desviación estándar, $\sigma_{n_{A,B}}(t)$, en la reacción reversible $A \leftrightarrow B$, como función del tiempo. Los valores medios están normalizados por el número total de partículas, N , y la desviación estándar por $\sqrt{N}$. El tiempo está reescalado a $w_0 t$. Estos resultados corresponden a la condición inicial $p_A(0) = 1$, con $w_+ = 10 w_-$.

ese punto, necesariamente, $N_A = N_B = N/2$ y $\sigma_{n_A} = \sigma_{n_B} = \sqrt{N}/2$. A partir de allí, la desviación estándar baja hacia su valor asintótico.

33. Modelo de campo medio para la propagación de una epidemia

Como segundo ejemplo de aplicación de los conceptos que introdujimos en la lección anterior, vamos a plantear –desde el punto de vista de la Estadística fuera de equilibrio– un modelo para la propagación de una enfermedad infecciosa transmitida por contagio. Consideremos una población, humana por ejemplo, en la que cada individuo puede hallarse, a un dado tiempo, en uno de tres estados epidemiológicos: **susceptible**, si todavía no ha sufrido la enfermedad y puede ser contagiado; **infectado**, si está sufriendo la enfermedad y tiene la capacidad de transmitirla; y **recuperado**, si sufrió la enfermedad y se curó. En este modelo, suponemos que los individuos recuperados no contagian ni pueden volver a enfermarse. La clase de recuperados también incluye a los “removidos”, es decir, las víctimas fatales de la enfermedad. La secuencia de estas tres etapas define los modelos Susceptible-Infectado-Recuperado o, brevemente, **modelos SIR**.

Como representación estadística para un modelo SIR, elegimos describir la evolución temporal de las probabilidades de que un individuo de la población se halle en cada una de los estados epidemiológicos, que denotamos $p_S(t)$, $p_I(t)$ y $p_R(t)$. Según vimos en la lección anterior, la dinámica de estas probabilidades queda definida al especificar las frecuencias de transición entre los estados.

Consideremos en primer lugar la transición $S \rightarrow I$. La probabilidad por unidad de tiempo de que un individuo susceptible se contagie depende no solo de la virulencia de la enfermedad, sino también del grado de contacto del individuo con la población infectada. Por supuesto, en una situación real, este último parámetro puede variar drásticamente de un individuo al otro. Aquí vamos a adoptar una aproximación igualmente drástica, suponiendo que cada individuo susceptible tiene contacto sostenido con z individuos de la población total, que supondremos de tamaño N . Si $I(t)$ es el número total de infectados a un dado tiempo, la cantidad de infectados en contacto con cada susceptible puede estimarse como $zI(t)/N$. Esta estimación constituye un típico argumento de campo medio para describir aproximadamente la interacción de las componentes del sistema, en este caso, los individuos de la población en que se propaga la enfermedad. Nuestro modelo para la frecuencia de transición de susceptible a infectado es entonces

$$W(S \rightarrow I) = \gamma z I(t)/N, \quad (33.1)$$

donde γ , que suponemos constante, es la probabilidad por unidad de tiempo de que un infectado contagie a un susceptible con el que se encuentra en contacto permanente. Este parámetro mide la **transmisibilidad** de la enfermedad.

En cuanto a la transición $I \rightarrow R$, es usual considerar que se trata de un proceso espontáneo, que ocurre con una frecuencia constante

$$W(I \rightarrow R) = \rho. \quad (33.2)$$

En las infecciones reales, la **probabilidad de recuperación** por unidad de tiempo suele depender fuertemente de la etapa de la enfermedad en que se encuentra el individuo infectado, con un tiempo

bien definido de curación. Al suponer que esta probabilidad es constante, estamos admitiendo que el infectado puede curarse en cualquier momento de la enfermedad, aunque también existe una escala temporal típica para la recuperación, dada por ρ^{-1} .

Con esta elección para las frecuencias de transición, obtenemos la ecuación maestra 32.5 para las probabilidades de cada estado epidemiológico:

$$\begin{aligned}\dot{p}_S(t) &= -\Gamma \frac{I(t)}{N} p_S(t), \\ \dot{p}_I(t) &= \Gamma \frac{I(t)}{N} p_S(t) - \rho p_I(t), \\ \dot{p}_R(t) &= \rho p_I(t),\end{aligned}\tag{33.3}$$

donde $\Gamma = \gamma z$. Como no podía ser de otra manera, $\dot{p}_S + \dot{p}_I + \dot{p}_R = 0$ para todo tiempo. Como ya vimos en el ejemplo de la lección anterior, cada una de las probabilidades puede identificarse con la fracción de la población que se encuentra en cada estado epidemiológico. Si $S(t)$ es el número total de individuos susceptibles, la fracción $s(t) = S(t)/N$ se estima como $s(t) = p_S(t)$. Del mismo modo, $y(t) = I(t)/N = p_I(t)$ y $r(t) = R(t)/N = p_R(t)$. Adoptando estas identificaciones, las ecuaciones 33.3 se transforman en

$$\begin{aligned}\dot{s}(t) &= -\Gamma y(t)s(t), \\ \dot{y}(t) &= \Gamma y(t)s(t) - \rho y(t), \\ \dot{r}(t) &= \rho y(t).\end{aligned}\tag{33.4}$$

Esta es la forma más elemental de las ecuaciones diferenciales que definen un modelo de tipo SIR.

A pesar de su aspecto inofensivo, la solución explícita de las ecuaciones 33.4 para cualquier condición inicial no se conoce. La dificultad para resolverlas proviene de que son ecuaciones no lineales, con un término que involucra al producto de dos de las incógnitas, $y(t)s(t)$. Aquí nos limitaremos a comentar algunas de sus propiedades y a ilustrar el comportamiento de su solución.

En primer lugar, gracias a un teorema muy general para las ecuaciones diferenciales ordinarias, sabemos que la solución existe y es única para cada condición inicial –aun cuando no se la pueda expresar explícitamente. En segundo lugar, el análisis puede limitarse a las dos primeras ecuaciones, para $s(t)$ e $y(t)$, ya que $s(t) + y(t) + r(t)$ es constante a lo largo de la evolución. Como necesariamente $s(0) + y(0) + r(0) = 1$, a todo tiempo podemos calcular la fracción de individuos recuperados como $r(t) = 1 - s(t) - y(t)$.

En las situaciones de interés epidemiológico, las ecuaciones 33.4 se analizan para condiciones iniciales en que la mayor parte de la población se encuentra en estado susceptible, $s(0) \lesssim 1$, con un pequeño número de infectados $y(0) = 1 - s(0) \gtrsim 0$, y sin individuos recuperados, $r(0) = 0$. De la segunda ecuación, queda claro que el número de infectados inicialmente crecerá, $\dot{y}(0) > 0$, si

$$R_0 \equiv \frac{\Gamma}{\rho} s(0) \approx \frac{\Gamma}{\rho} > 1.\tag{33.5}$$

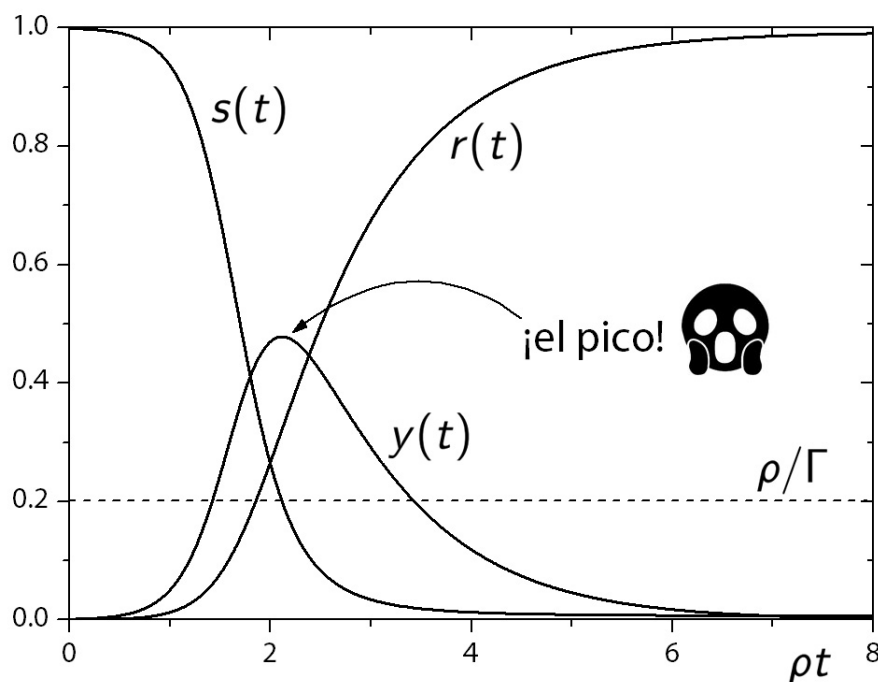


Figura 33.1: Solución numérica de las ecuaciones 33.4 para la fracción de susceptibles, infectados y recuperados, $s(t)$, $y(t)$ y $r(t)$, con condición inicial $s(0) = 0,999$, $y(0) = 0,001$ y $r(0) = 0$, y $\Gamma/\rho = 5$, como función del tiempo reescalado ρt . La línea punteada horizontal indica el nivel de susceptibles en que el número de infectados alcanza su máximo, a partir del cual la tasa de reproducción $R(t)$ es menor que uno, y la epidemia comienza a retroceder.

Para el modelo SIR que estamos considerando, la cantidad

$$R(t) = \frac{\Gamma}{\rho} s(t) \quad (33.6)$$

es la **tasa (o ritmo) de reproducción**, y mide el número medio de contagios producidos por cada enfermo durante el período en que permanece infectado. Para un dado tiempo t , $R(t) > 1$ indica que la epidemia está propagándose, ya que el número de infectados está en crecimiento. Si, en cambio, $R(t) < 1$, la epidemia está en retroceso. Como vemos en 33.6, la tasa de reproducción en nuestro modelo depende no solo de los parámetros infectológicos Γ y ρ , sino también de la fracción de individuos susceptibles en la población.

Desde una condición inicial con la población mayormente susceptible y un pequeño número de infectados, si $R_0 = R(0) > 1$, $y(t)$ inicia una etapa de crecimiento exponencial. Progresivamente, sin embargo, el aumento de individuos recuperados combinado con la disminución del número de susceptibles lleva a una inhibición del crecimiento de la fracción de infectados. En el punto en que $s(t)$ cruza (hacia abajo) el valor tal que $R(t) = 1$, el número de infectados alcanza un máximo –el “pico” de la infección– y, a partir de allí, $y(t)$ disminuye, acercándose asintóticamente a cero. Cuando $R(t) < 1$ y la fracción de infectados ya es muy pequeña, $y(t)$ decrece exponencialmente. Para tiempos suficientemente grandes, $y(t) \approx 0$, y las fracciones de susceptibles y recuperados alcanzan valores asintóticos constantes.

La figura 33.1 muestra la solución numérica de las ecuaciones 33.4 con condición inicial $s(0) = 0,999$,

$y(0) = 0,001$ y $r(0) = 0$, para $\Gamma/\rho = 5$. Esta relación entre los parámetros infectológicos es bastante extrema, de modo que al final de la epidemia virtualmente toda la población ha sido infectada, y prácticamente no quedan susceptibles. En el momento en que la epidemia toca su pico, que coincide con el punto en que $s(t) = \rho/\Gamma$, aproximadamente la mitad de la población está infectada. Las epidemias reales suelen tener un alcance mucho más moderado, lo que no evita que se transformen en catástrofes sanitarias y socioeconómicas. La Peste Negra, cuya identidad infecciosa no se conoce con certeza, alcanzó su pico más alto en Europa hacia 1350, y acabó con la tercera parte de la población, por lo menos. Para las cuatro oleadas de fiebre amarilla en Buenos Aires durante el siglo XIX, se conocen datos más cuantitativos: en la peor (1871), murió el 8 % de los habitantes en un lapso de dos o tres meses, y alrededor del 30 % huyó de la ciudad a modo de aislamiento preventivo. Este desastre dio un impulso definitivo a la instalación de los primeros sistemas de cloacas y agua corriente de la capital.